Beiträge zur analytischen Chemie des Kupfers und Quecksilbers

INAUGURAL - DISSERTATION
zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Alfredo Peschke

aus Valdivia

Marburg 1968

Kleinoffsetdruck: Görich & Weiershäuser, Marburg

Beiträge zur analytischen Chemie des Kupfers und Quecksilbers

INAUGURAL - DISSERTATION
zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Alfredo Peschke

aus Valdivia

Marburg 1968

Kleinoffsetdruck: Görich & Weiershäuser, Marburg

UNIV.
LEIDEN.
BIBL.

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Philipps-Universität Marburg/Lahn als

Dissertation angenommen am 10. Mai 1968
Tag der mündlichen Prüfung am 18. Mai 1968
Berichterstatter: Prof. Dr. Carl Mahr
Mitberichterstatter: Prof. Dr. Kurt Starke

Meinen Eltern
und meiner Familie
gewidmet

INHALTSVERZEICHNIS

Teil I

BEITRÄGE ZUR PHOTOMETRISCHEN BESTIMMUNG DES KUPFERS

	Seite
Die photometrische Bestimmung des Kupfers aus der Eigenfarbe des Kupfer(II)-aquo-Ions	1
Photometrische Kupferbestimmung durch Entfärbung des Kupfer-aquo-Ions mit Thiocarbamid	3
Versuche zur direkten Titration mit Thiocarbamid	5
Spektrophotometrisches Verhalten von Nickel(II)-aquo-Komplexen	9
Das Verhalten von Nickel(II)-Ionen bei überschüssigem TCA	9
Bestimmung von Kupfer und Nickel nebeneinander	10
Spektrophotometrisches Verhalten von Kobalt(II)-aquo-Komplexen	11
Das Verhalten von Kobalt(II)-Ionen bei überschüssigem TCA	12
Bestimmung von Kupfer und Kobalt nebeneinander	12
Experimenteller Teil	
Geräte	14
Reagenzien und Lösungen	15
Reinigung des Glasmaterials	15
Allgemeine Arbeitsvorschrift	16
Vorschrift für die Simultanbestimmung von Kupfer und Nickel	16
Auswertung der Analysenwerte	18

Seite

Eichkurve für die Kupferbestimmung neben Nickel am Spektralphotometer PMQ II 18

Eichkurve für die Nickelbestimmung neben Kupfer am Spektralphotometer PMQ II 20

Rechnerische Auswertung der Analysenergebnisse 21

Simultanbestimmung von Kupfer und Nickel am Filterphotometer "Eppendorf" 25

Simultanbestimmung von Kupfer und Nickel in Gegenwart von Al^{3+}, Mg^{2+}, Mn^{2+} und Zn^{2+} 26

Vorschrift für die Simultanbestimmung von Kupfer und Kobalt 27

Auswertung der Analysenwerte 28

Eichkurve für die Kupferbestimmung neben Kobalt am Spektralphotometer PMQ II 28

Eichkurve für die Kobaltbestimmung neben Kupfer am Spektralphotometer PMQ II 30

Simultanbestimmung von Kupfer und Kobalt am Filterphotometer "Eppendorf" 31

Simultanbestimmung von Kupfer und Kobalt in Gegenwart von Al^{3+}, Mg^{2+}, Mn^{2+} und Zn^{2+} 32

Tabellen zu Teil I 33/42

Zusammenfassung Teil I 43

Literaturverzeichnis zu Teil I 68/69

Teil II

RÖNTGENFLUORESZENZANALYTISCHE BESTIMMUNG KLEINER QUECKSILBERMENGEN

	Seite
Einleitung und Problemstellung	45
Gang und Ergebnisse der Untersuchung an wässrigen Lösungen	47
Experimenteller Teil	
Geräte	54
Lösungen	55
Herkunft der Harnproben	55
Chemikalien	56
Reinigung des Glasmaterials	56
Vorschrift für die Hg-Bestimmung in wässriger Lösung	56
Hg-Bestimmung in wässriger Lösung mit NaCl Zusatz	57
Vorschrift für die Hg-Bestimmung im Harn	58
Auswertung der Analysenergebnisse	60
Tabellen zu Teil II	61/66
Zusammenfassung Teil II	67
Literaturverzeichnis zu Teil II	70

Teil 1

BEITRÄGE ZUR PHOTOMETRISCHEN BESTIMMUNG DES KUPFERS.

Die photometrische Bestimmung des Kupfers aus der Eigenfarbe des Kupfer(II)-aquo-Ions

Eine der charakteristischen Eigenschaften von Kupferverbindungen ist die blaue Farbe des Kupfer(II)-aquo-Ions, die durch eine breite Absorptionsbande im sichtbaren Spektralbereich hervorgerufen wird und deren Maximum in schwefelsaurer Lösung bei 810 nm liegt. Es fehlte deshalb nicht an Versuchen, die Eigenfarbe der wässrigen Kupfersalzlösungen zur direkten photometrischen Bestimmung des Kupfers heranzuziehen, insbesondere in den Fällen, in denen relativ hohe Konzentrationen mit Hilfe dieses physikalisch-chemischen Analysenverfahrens ermittelt werden sollten. Die einschlägigen Untersuchungen von Ringbom (1), Bastian (2), Lindley (3), Nielsch und Böltz (4,5,6,7), Mehling (8,9), Asmus (10), und anderen zeigten, daß die Lage der Absorptionsbande und der Betrag der Molarextinktion von Lösungsgenossen abhängig sind. Hierauf müssen die Analysenvorschriften jeweils Rücksicht nehmen. Eine wirklich befriedigende und universell anwendbare photometrische Kupferbestimmung aus der Eigenfarbe der wässrigen Lösung von Kupfer(II)-salzen wurde daher erst möglich, als H. Bondorf (11) das Prinzip der Additionsmethode auf die Kupferbestimmung anwandte.

Die Absorptionsbande der Kupfer-aquo-Ionen überdeckt sich im sichtbaren Spektralbereich mit den Absorptionsbanden der Aquo-Ionen der zweiwertigen Metalle Kobalt, Nickel

und Eisen, so daß beim Vorliegen solcher Mischungen auch mit der Additionsmethode nur innerhalb gewisser Mengenverhältnisse sowohl bei der photometrischen Kupferbestimmung als auch bei der Bestimmung der erwähnten Metalle brauchbare Resultate erhalten werden. (Bondorf, (11)).

Eine ebenfalls sehr auffällige Eigenschaft des Kupfer(II)-Kations in wässriger Lösung ist die momentane Entfärbung auf Zusatz von Thiocarbamid (Thioharnstoff , Abkürzung TCA), die bereits im Jahre 1884 von Rathka (12) beschrieben wurde. Die Entfärbung beruht auf der Reduktion des Cu^{2+} zum farblosen Cu^{+}, das nunmehr mit überschüssigem Thiocarbamid stabile TCA-Komplexe bildet (13).

Diese Reaktion fand ebenfalls schon analytische Anwendung in der Art, daß z.B. bei der photometrischen Bestimmung des Wismuts durch die Gelbfärbung, die bei Zusatz von TCA in Wismutsalzlösungen auftritt (14), durch das TCA zugleich die störende Kupferfärbung ausgeschaltet wird.

Es war aber bisher noch kein Verfahren bekannt, das die Bestimmung des Kupfers selbst mittels der Entfärbung durch TCA ermöglichte. Eine solche Arbeitsweise wäre ein Beispiel einer sozusagen reziproken Photometrie. Während die weitaus überwiegende Mehrzahl der photometrischen Bestimmungen darauf beruht, daß die aus dem zu bestimmenden Ion auf Zusatz eines Reagenses entstehende Färbung gemessen wird, läge hier der relativ seltene Fall vor, daß das Verschwinden einer Färbung zur photometrischen Bestimmung eines Elementes benutzt würde. Ferner sollte die durch TCA hervorgerufene Entfärbung der Kupferlösung die praktisch wichtige, jedoch nach H. Bondorf (11) nur unter gewissen Voraussetzungen mögliche direkte Photometrie der Nickel- und Kobalt-Lösungen aus deren Eigenfarbe im Gemisch mit

Kupfersalzen durch das Löschen der Kupfer-Absorption wesentlich erleichtert werden. Die Untersuchung der hier angedeuteten analytischen Möglichkeiten war die Aufgabe des ersten Teiles dieser Arbeit.

Photometrische Kupferbestimmung durch Entfärbung des Kupfer-aquo- Ions mit Thiocarbamid.

Es war vorauszusehen, daß die im Prinzip recht einfache Arbeitsweise experimentelle Schwierigkeiten bieten würde, denn bei allen Arbeiten, die gleichzeitig Kupfer und Thiocarbamid behandeln (14,15) wird darauf hingewiesen, daß in sauren Kupfer(II)salzlösungen, die mit TCA in den Kupfer-TCA-Komplex übergeführt werden, nach kurzer Zeit Trübungen auftreten. Diese bilden sich durch Zersetzung des aus Cu^{2+} und Thiocarbamid bei der Redoxreaktion entstehenden Disulfides, von dem bekannt ist (16), daß es nur in stark saurer Lösung einigermaßen beständig ist, während in schwach saurer oder neutraler Lösung das Disulfid rasch in unübersichtlicher Weise unter Schwefelabscheidung zerfällt. Die durch feinverteilten Schwefel hervorgerufenen Trübungen werden jedoch als scheinbare Extinktion mitgemessen und fälschen die Resultate. Sie sind deshalb so gefährlich, weil auch schon ganz geringe Trübungen, die mit dem bloßen Auge noch nicht wahrnehmbar sind, merkliche Lichtschwächungen hervorrufen können. Es wurde von früheren Bearbeitern und auch zu Beginn dieser Untersuchungen immer wieder beobachtet, daß das Auftreten von Trübungen in Cu(II)salzlösungen, die mit TCA versetzt wurden, nach sehr unterschiedlichen Zeiten auftritt. Es handelt sich offentsichtlich um eine Zeitreaktion, die negativ oder positiv katalysierbar ist. Außer dieser Trübung durch den als Zersetzungsprodukt auftretenden feinverteilten Schwefel kann in chloridhaltigen Lösungen auch ein

kompakter Niederschlag des schwerlöslichen $Cu(TCA)_3Cl$ (13, 16) ausfallen, der sich allerdings in überschüssigem TCA wieder auflöst, wenn seine Menge nicht allzu groß ist. Ähnlich verhalten sich nitrathaltige Lösungen, wobei das Kupfer(I)-TCA-nitrat etwas leichter löslich ist als das entsprechende Chlorid. Die Möglichkeit der Bildung solcher störender schwerlöslicher Chloride oder Nitrate macht es zweckmäßig, stets in schwefelsaurer Lösung zu arbeiten.

Zur genauen Festlegung der optimalen Arbeitsbedingungen wurde die ungenaue direkte visuelle Beobachtung des Auftretens einer sichtbaren Trübung verlassen und die qualitative Untersuchung verfeinert. Die zu untersuchende Lösung wurde in die 2 cm - Küvette des Spektralphotometers PMQ II eingefüllt, mit Licht der Wellenlänge 580 nm bei großer Spaltbreite durchstrahlt und die Lösung bei geöffnetem Küvettenhalter im völlig verdunkelten Raum von oben her beobachtet. Bei dieser Versuchsanordnung kann jede Verstärkung des unter diesen Umständen stets zu beobachtenden sehr schwachen Tyndall-Kegels erkannt werden. Testmessungen zeigten, daß noch keine Fälschung der Meßergebnisse zu befürchten ist, wenn der ursprünglich vorhandene "Blind"-Tyndall-Kegel noch nicht deutlich intensiver geworden ist. Die Trübungsversuche ergaben, daß Chloridionen das Auftreten einer Trübung stark beschleunigen, daß aber hohe Schwefelsäure-Konzentration und ein Überschuß von Thiocarbamid über das Molverhältnis $Cu/TCA > 4$ hinaus den Beginn der störenden Trübung soweit verzögern (mindestens 60 Minuten, in der Regel noch mehr), daß die photometrischen Messungen ohne Störung durchgeführt werden können.

Versuche zur direkten Titration mit Thiocarbamid

Um zu überprüfen, ob nicht wenigstens in chlorid- und nitratfreien Lösungen, in denen keine störenden Niederschläge zu befürchten waren, eine direkte photometrische Titration von Kupfersalzlösungen mit einer Thiocarbamidlösung möglich sei, wurden konstante Volumina chlorid- und nitratfreier Kupfersulfatlösungen mit Schwefelsäure angesäuert und in 50 ml-Meßkolben mit unterschiedlichen Mengen TCA-Lösung versetzt. Nach dem Auffüllen wurde die Extinktion der einzelnen Lösungen im Bereich von 650 - 950 nm durchgemessen. Hierbei zeigte sich, daß kurze Zeit nach dem Mischen noch keine konstanten Extinktionswerte zu erhalten waren. Wurde die Zugabe der Reagentien in der oben geschilderten Weise vorgenommen, so lagen die nach wenigen Minuten gemessenen E-Werte höher als die nach etwa 45 Minuten Verweilzeit zu messenden endgültigen und eine gewisse Zeit lang stabilen Extinktionswerte. Nimmt man den Zusatz der Reagentien in anderer Reihenfolge vor, so liegen die sofort zu messenden Extinktionen unter den später erreichten Endwerten. Die zeitlichen Änderungen betragen etwa 3 - 8 % der Endwerte. Die Abbildung 1 zeigt die Versuchsergebnisse.

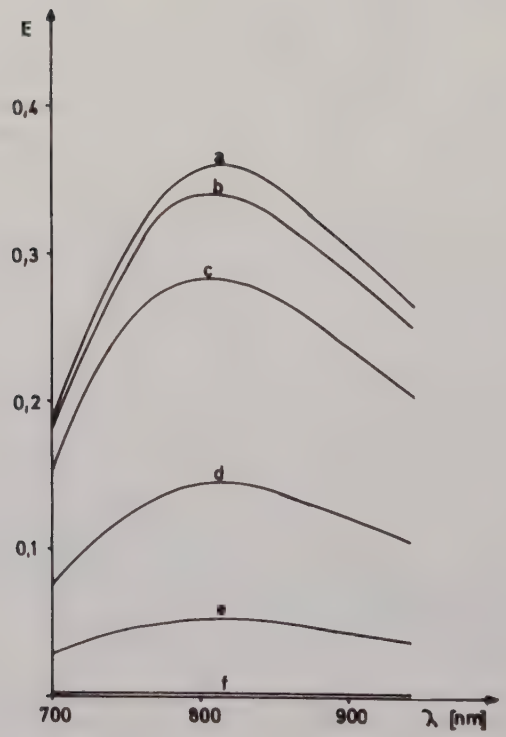

Abbildung 1

Unterdrückung des Kupfer(II)-Absorptionsmaximums durch steigende TCA Mengen

Das Molverhältnis Cu : TCA beträgt:

Kurve	a	1:0	Kurve	d	1:2
"	b	1:0,5	"	e	1:3
"	c	1:1	"	f	1:4

PMQ II, d = 2,000 cm

Die Abbildung zeigt, daß die Extinktion nicht linear mit der zugegebenen Thiocarbamid-Menge absinkt. Hierdurch und zusätzlich noch durch die Instabilität der direkt nach dem Zusatz zu messenden Absorption ist also auch in rein schwefelsaurer Lösung eine direkte Titration von Kupfer(II)-salz-Lösungen mit Thiocarbamid nicht möglich.

Aus Abb. 1 geht ferner hervor, daß zur völligen Entfärbung von Kupfer(II)salz-Lösungen mindestens ein Verhältnis Cu:TCA wie 1:4 erforderlich ist. Bei den im weiteren Verlauf dieser Untersuchung erarbeiteten Analysenvorschriften verwendet man jedoch einen sehr viel größeren TCA-Überschuß. Man erreicht dadurch, daß sich die Lösungen sofort und ohne Verzögerung entfärben und daß durch den TCA-Überschuß das Ausfallen von Schwefel, wie oben bereits erwähnt, stark verzögert wird.

Vergleicht man das Spektrum des Kupfer(II)-aquo-Ions mit dem des Kupfer(I)-thioharnstoff-Komplexes, so ist im letzteren die Absorptionsbande im sichtbaren Bereich vollständig verschwunden. In Abbildung 2 ist dieses veranschaulicht; Kurve a entspricht dem Absorptionsspektrum des Kupfer(II)-aquo-Ions und Kurve b dem Spektrum des farblosen Kupfer(I)-thioharnstoff-Komplexes.

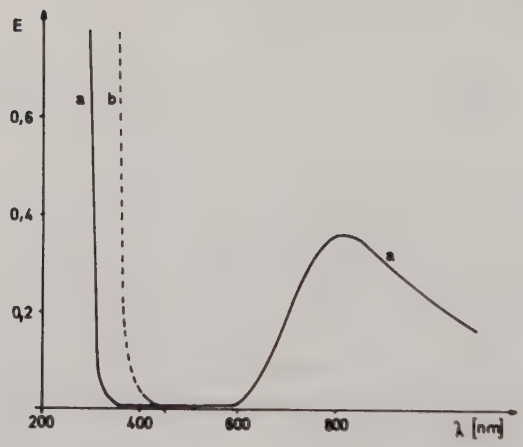

Abbildung 2

Unterdrückung des Kupfer(II)-Maximums durch TCA im Überschuß.

Kurve a : Kupfer(II)-aquo-Ion, 1 mg Cu/ml in 2n H_2SO_4

Kurve b : Kupfer(I)-thioharnstoff-Komplex, 1 mg Cu/ml in 2n H_2SO_4 und ca. 0,4 M TCA

PMQ II, d = 2,000 cm

Da diese Arbeit mit dem Ziel begonnen wurde, durch die Entfärbung der Kupferlösung auch die photometrische Nickel- und Kobalt-Bestimmung in Gegenwart von Kupfer zu verbessern, wurden die Bestimmungen des Kupfers stets in Gegenwart von Nickel oder Kobalt durchgeführt. Es mußte daher zunächst das

Verhalten dieser Elemente in Gegenwart eines TCA-Überschusses in dem hier interessierenden Spektralbereich untersucht werden.

Spektrophotometrisches Verhalten von Nickel(II)-aquo-Komplexen

Wässrige Nickel(II)-Lösungen sind grün gefärbt. Ihr Absorptionsspektrum besitzt zwei Banden: Die erste, deren Maximum bei 395 nm liegt, ist recht scharf und ca. doppelt so hoch (in E-Einheiten) wie die andere, welche eine Doppelbande mit dem höheren Maximum bei 720 nm ist. Beide Maxima eignen sich zur direkten photometrischen Bestimmung, näheres siehe Ringbom und Sundemann (17), Steele (18), Bastian (19), Ross (20, 21), Bondorf (11) u. a.

Das Verhalten von Nickel(II)-Ionen bei überschüssigem TCA

Als Bondorf (11) den Einfluß des TCA auf die Nickelextinktion untersuchte, fand er, daß Nickel(II)-Lösungen in Anwesenheit von TCA eine etwa um 3 % höhere Extinktion aufweisen als die gleichen Nickellösungen ohne TCA. Doch hängt die Extinktionserhöhung in geringerem Maße auch von der TCA-Konzentration ab. Deswegen ist es notwendig, daß immer eine gleiche TCA-Menge zu den Analysenlösungen gegeben wird, um diesen Erhöhungseffekt möglichst konstant zu halten.

Danach sollte es möglich sein, Nickel neben Kupfer photometrisch direkt zu bestimmen, denn durch Zugabe eines TCA-Überschusses wird das Kupfer in den nicht absorbieren-

den Thioharnstoffkomplex überführt, so daß die Lösung sich nunmehr photometrisch so verhält, als ob das Nickelion allein vorhanden sei.

Da TCA sehr stark bei 395 nm absorbiert, muß die Nickelbestimmung im Maximum der zweiten Absorptionsbande bei 720 nm durchgeführt werden.

Bestimmung von Kupfer und Nickel nebeneinander

Die direkte photometrische Nickelbestimmung neben Kupfer ist ohne Schwierigkeiten möglich. Ausgearbeitet wurde die Methode für die Bestimmung von Kupfer und Nickel nebeneinander. Aus diesem Grund wurden die Eichmessungen für das eine Element stets in Gegenwart mittlerer Mengen des anderen durchgeführt, um in etwa die restliche gegenseitige Beeinflussung auszuschalten. Außerdem verhalten sich solche Lösungen bezüglich Aktivität, Brechungsindex und Temperaturabhängigkeit ähnlich wie die späteren Analysenlösungen.

Die am Spektralphotometer PMQ II ausgearbeitete Methode kann ohne Schwierigkeiten auf das Filterphotometer "Eppendorf" übertragen werden.

Ferner wurde die Simultanbestimmung von Kupfer und Nickel auch neben Aluminium, Magnesium, Mangan(II) und Zink durchgeführt, was ohne zusätzlichem Aufwand möglich ist; denn es können für Kupfer wie für Nickel die ohne Zusatz dieser Ionen verwendeten Eichlösungen benutzt werden. Auch diese Bestimmungen sind auf das Filterphotometer übertragbar.

Die Bestimmungen von Kupfer und Nickel wurden nach der Arbeitsvorschrift durchgeführt, die auf Seite 16 gegeben wird. Die Auswertung erfolgte zunächst graphisch, später

rechnerisch nach der bei der Arbeitsvorschrift programmierten Weise mit Hilfe des Tisch-Computers Olivetti, Programma 101.

Die an mehreren Analysenreihen erzielten Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

In je 100 ml Analysenlösung wurden bestimmt:

Mit dem Spektralphotometer PMQ II

	Standardabweichung	
18 Analysen	graphisch	rechnerisch
286 - 800 mg Cu	Cu = $\pm$0,41%	Cu = $\pm$0,44%
396 -1560 mg Ni	Ni = $\pm$0,92%	Ni = $\pm$0,79%

Mit dem Filterphotometer "Eppendorf"

14 Analysen	Cu = $\pm$0,75%
400 - 800 mg Cu	Ni = $\pm$1,47%
400 - 800 mg Ni	

Eine dritte Reihe von 12 Analysen, in denen Cu und Ni neben Al, Mg, Mn und Zn bestimmt wurden, ergaben folgende Standardabweichungen:

Cu = $\pm$1,2%
Ni = $\pm$1,3%

Nähere Einzelheiten bringen die Tabellen 1,2 und 3 des Anhanges. (Siehe Seite 33-36).

Spektrophotometrisches Verhalten von Kobalt(II)-aquo-Komplexen

Wässrige Kobalt(II)-Lösungen können von rötlichbraun bis hellblau unterschiedlich gefärbt sein je nach der

Konzentration der Lösungen und der Art der vorhandenen Anionen. Rot-braune Lösungen haben ein Absorptionsspektrum mit einem scharfen Maximum bei 510 nm, bei 820 nm ist nur eine kleine Restextinktion vorhanden.

Howell und Jackson (22) weisen auf die große Fähigkeit des Kobalt(II)-aquo-Ions zur Komplexbildung hin, besonders mit Chloridionen (blaue Farbe), wodurch auch das Absorptionsspektrum merklich verändert wird.

In der Literatur finden sich mehrere kolorimetrische und photometrische Kobaltbestimmungen; näheres siehe (17,20, 23,24,25,26,27,28,29,30,31) u. a.

Nach Bondorf(11) haben Kobaltlösungen, die 2 bis 8 mg Co/ml in 2 n Schwefelsäure und 1 n Salzsäure enthalten, eine Extinktion, die der Konzentration proportional ist.

Das Verhalten von Kobalt(II)-Ionen bei überschüssigem TCA

Die eigenen Untersuchungen haben gezeigt, daß TCA mit dem Kobalt(II)-Ion Komplexe bildet und einen viel größeren Einfluß auf dessen Extinktion ausübt als beim Nickel(II)-Ion. Bei überschüssigem TCA ist bei 20°C die Gleichgewichtseinstellung recht langsam, so daß erst 30 Minuten nach dem Zusammengeben der Reagenzien die Extinktion unverändert bleibt. Aus diesem Grund ist bei den Bestimmungen auf konstanten TCA-Zusatz zu achten. Die Lösungen sind möglichst gleichmäßig zu behandeln, insbesondere ist die Temperierungszeit einheitlich einzuhalten.

Bestimmung von Kupfer und Kobalt nebeneinander

Genau wie bei der Simultanbestimmung von Kupfer und Nickel wurde auch hier die Methode zur gleichzeitigen Kupfer und

Kobaltbestimmung ausgearbeitet. Die Eichmessungen für Kupfer wurden bei Anwesenheit mittlerer Kobaltmengen durchgeführt und umgekehrt.

Die Arbeitsmethode wurde auf das Filterphotometer "Eppendorf" übertragen. Es ist möglich, Kupfer und Kobalt neben farblosen Kationen wie Aluminium, Magnesium, zweiwertigem Mangan und Zink zu bestimmen.

Die Ergebnisse verschiedener Versuchsreihen können wie folgt zusammengefaßt werden:

In je 100 ml Analysenlösung wurden bestimmt:

Mit dem Spektralphotometer PMQ II

	Standardabweichung rechnerisch
15 Analysen	
319 - 800 mg Cu	Cu = ±0,63%
572 -1210 mg Co	Co = ±1,31%

Mit dem Filterphotometer "Eppendorf"

15 Analysen	
372 - 800 mg Cu	Cu = ±0,47%
400 -1232 mg Co	Co = ±1,18%

Eine dritte Reihe von 18 Analysen, in denen Cu und Co neben Al, Mg, Mn und Zn bestimmt wurden, ergab folgende Standardabweichungen:

Cu = ±0,68%
Co = ±1,24%

Nähere Einzelheiten bringen die Tabellen 4, 5 und 6 des Anhanges. (Siehe Seite 37 - 42).

Experimenteller Teil

Geräte

Als Meßgeräte wurden das Spektralphotometer PMQ II der Firma Zeiss, Oberkochen, und das Filterphotometer "Eppendorf" der Firma Netheler und Hinz GmbH, Hamburg, benutzt.

Mit dem Spektralphotometer PMQ II wurden alle Absorptionskurven gemessen und die einzelnen Arbeitsmethoden ausgearbeitet; danach wurden die Verfahren auf das Filterphotometer "Eppendorf" übertragen.

Der Meßraum wurde auf +20°C ±3 und der Küvetteneinsatz des Spektralphotometers mit einem Thermostaten auf +20°C temperiert.

Aus mehreren Küvettensätzen wurde ein Satz von 4 Glasküvetten (OS Küvetten der Firma Zeiss) zusammengestellt, die bis auf die dritte Dezimalstelle in der Extinktion, gemessen bei mehreren Wellenlängen und mit verschiedenen Lösungen, übereinstimmten und erst in der vierten Stelle Abweichungen aufwiesen. Dadurch erübrigte sich eine Küvettenkorrektur. (Näheres Ketelaar, Fahrenfort, Hass und Brinkmann (32), und Goldring et. al. (33)). Auch die Korrektur des gemessenen oder scheinbaren Extinktionskoeffizienten zum wahren Extinktionskoeffizienten erübrigte sich, da alle Messungen im sichtbaren Bereich gemacht wurden, siehe Pestemer (34). Es wurden nur Küvetten mit 2,000 cm Schichtlänge verwendet; sie passen sowohl in das Spektralphotometer PMQ II als auch in das Filterphotometer "Eppendorf".

Zur Ausführung der Rechnungen wurde ein Tisch-Computer "Programma 101" der Firma Olivetti verwendet.

Die Volumenmessungen wurden nur mit geeichten Vollpipetten und Büretten unternommen.

Zum Ansetzen der Eichlösungen, Analysenlösungen und Meßlösungen wurden geeichte Meßkolben verwendet.

Reagenzien und Lösungen

Es wurden Reagenzien der Qualität "pro analysi" der Firmen Riedel-de Haën und E. Merck verwendet. Die Cu^{2+}-, Ni^{2+}- und Co^{2+} - Stammlösungen wurden aus Fixanalen der Firma Riedel-de Haën durch entsprechendes Verdünnen mit bidestilliertem Wasser hergestellt.

Das verwendete TCA hatte den Reinheitsgrad nach DAB 6. Die TCA-Lösungen wurden vor Gebrauch durch ein Weißbandfilter filtriert.

Reinigung des Glasmaterials

Das gesamte Glasmaterial, Küvetten, Pipetten, Büretten und Meßkolben, wurden während der Arbeitsperioden zweimal wöchentlich über Nacht mit Chromschwefelsäure behandelt.

Die Meßlösungen wurden nur die nötige Zeit in den Küvetten und Meßkölbchen gelassen, danach wurden diese Glasgeräte sofort gründlich erst mit verdünnter Schwefelsäure und dann mit bidestilliertem Wasser saubergespült. Zur Säuredesorption wurden die Küvetten des öfteren mit verdünntem Ammoniak gespült und mit bidestilliertem Wasser nachgespült; siehe Pestemer (34).

Allgemeine Arbeitsvorschrift

Da die verschiedenen Bestimmungen nach einem einheitlichem Schema vorgenommen wurden, kann eine allgemeine Arbeitsvorschrift gegeben werden.

1. Die 10 ml 10 n Schwefelsäure wurden immer zuerst in die 50 ml Kölbchen gegeben und danach bis zu 20 ml der Analysenlösungen.
2. Darauf wurde zu den entsprechenden Kölbchen die bei +20°C vortemperierte und gesättigte, durch Weißbandfilter filtrierte TCA-Lösung gegeben und die Mischung mit bidestilliertem Wasser bis kurz unter die Marke aufgefüllt.
3. Die Lösungen wurden wenigstens 20 Minuten (wenn Kobalt bestimmt werden sollte, genau 30 Minuten) im Thermostaten bei +20°C temperiert.
4. Mit bidestilliertem Wasser wurde bis zur Marke aufgefüllt und die Analysenlösung in die Meßküvetten gegeben.

Nach jeder Reagenzien- oder Wasserzugabe wurden die Lösungen in den Kölbchen gründlich homogenisiert.

Vorschrift für die Simultanbestimmung von Kupfer und Nickel

Es müssen 4 Lösungen angesetzt werden: 2 Vergleichs- und 2 Meßlösungen.

In vier 50 ml Kölbchen, die z.B. mit 1, 2, 3 und 4 gekennzeichnet sind, pipettiert man je 10 ml 10 n Schwefelsäure. Zu Kölbchen 2 und 4 gibt man gleiche Volumina der Analysenlösung (bis zu 20 ml, je nach Konzentration);

in Kölbchen 3 und 4 10 ml gesättigte TCA-Lösung. Alle Kölbchen werden mit bidestilliertem Wasser aufgefüllt und 20 Minuten temperiert.

Die Lösung in Kölbchen 1 ist die Vergleichslösung, gegen welche die Lösung aus Kölbchen 2 gemessen wird; und die Lösung in Kölbchen 3 ist die Vergleichslösung zur Lösung in Kölbchen 4.

Am Spektralphotometer werden 3 Messungen gemacht:

1. Messung bei 820 nm; Bezeichnung $_{Cu+Ni}E_{820}$

   Die Lösung aus Kölbchen 2 wird bei 820 nm gegen die Lösung aus Kölbchen 1 gemessen. Die gemessene Extinktion setzt sich aus der Extinktion des Kupfer(II)-aquo-Ions und der Restextinktion des Nickel(II)-aquo-Ions zusammen.

2. Messung bei 820 nm; Bezeichnung $_{Ni}E_{820}$

   Die Lösung aus Kölbchen 4 wird gegen die Lösung aus Kölbchen 3 gemessen. Die gemessene Extinktion ist die Restextinktion des Nickel(II)-aquo-Ions.

3. Messung bei 720 nm; Bezeichnung $_{Ni}E_{720}$

   Es werden die Lösungen von Messung 2 bei 720 nm vermessen. Die gemessene Extinktion ist die des Nickel(II)-aquo-Ions.

Die reine Kupferextinktion $_{Cu}E_{820}$ erhält man durch Substraktion: $_{Cu+Ni}E_{820} - {}_{Ni}E_{820} = {}_{Cu}E_{820}$

Mit den gefundenen Extinktionswerten kann man graphisch aus Eichkurven oder rechnerisch die Konzentration von Kupfer und Nickel ermitteln.

Werden die Messungen am Photometer "Eppendorf" ausgeführt, so verwendet man für die Messungen 1 und 2 das Filter 772 nm, für die Messung 3 das Filter 691 nm.

Auswertung der Analysenwerte

Für die Auswertung werden zwei Eichkurven aufgenommen: eine für die Kupferbestimmung in Gegenwart von Nickel und die andere für die Nickelbestimmung in Gegenwart von Kupfer.

Eichkurve für die Kupferbestimmung neben Nickel am Spektralphotometer PMQ II

In 50 ml Kölbchen werden 6 Eichstammlösungen für die Ermittlung der Kupfer-Eichkurve angesetzt. Sie enthalten: 100, 200 ... 600 mg Kupfer und je 200 mg Nickel als Sulfate. Mit diesen Stammlösungen müssen 2 Meßserien angesetzt werden.

a) Aus den Eichstammlösungen werden je 10 ml in verschiedene 50 ml Kölbchen pipettiert, die je 10 ml 10 n Schwefelsäure enthalten. Man füllt mit bidestilliertem Wasser auf und temperiert 20 Minuten. Die Extinktion des Kupfers und des Nickels $_{Cu+Ni}E_{820}$ werden in 2,000 cm Küvetten bei 820 nm gemessen gegen eine Vergleichslösung die 10 ml 10 n Schwefelsäure in 50 ml enthält.

b) Danach werden noch einmal je 10 ml der Eichstammlösungen für eine zweite Reihe von Meßlösungen in verschiedene 50 ml Kölbchen pipettiert, die je 10 ml 10 n Schwefelsäure enthalten. Man fügt 10 ml gesättigte wässrige TCA-Lösung zu, füllt auf und temperiert 20 Minuten. Die Extinktion des Nickels bei 820 nm $_{Ni}E_{820}$

wird in 2,000 cm Küvetten gegen eine Vergleichslösung gemessen, die 10 ml 10 n Schwefelsäure und 10 ml gesättigte TCA-Lösung in 50 ml enthält.

Die Extinktionen des Nickels $_{Ni}E_{820}$ werden von den Gesamtextinktionen $_{Cu+Ni}E_{820}$ abgezogen und so erhält man die Extinktionen $_{Cu}E_{820}$, die dem Kupfer(II)-Ion allein zuzuschreiben sind:

mg Cu/50 ml	$_{Cu+Ni}E_{820}$	$_{Ni}E_{820}$	$_{Cu}E_{820}$
20	0,2390	0,0946	0,1444
40	0,3840	0,0945	0,2895
60	0,5280	0,0948	0,4332
80	0,6720	0,0950	0,5770
100	0,8170	0,0950	0,7220
120	0,9610	0,0950	0,8660

Werden die Messungen am Photometer "Eppendorf" ausgeführt, so verwendet man das Filter 772 nm.
Mit diesen Extinktionswerten wurde die Eichkurve (s.Abb.3)

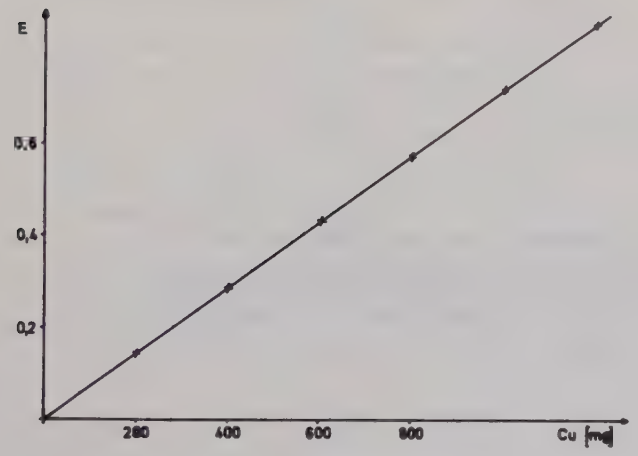

Abbildung 3

gezeichnet,mit deren Hilfe die Analysenmessungen dann graphisch ausgewertet wurden.

Eichkurve für die Nickelbestimmung neben Kupfer am Spektralphotometer PMQ II

Nach dem gleichen Schema wie die Kupfereichkurve wird die Nickeleichkurve aufgenommen. Es werden Eichstammlösungen angesetzt, die 100, 200 ... 600 mg Nickel und je 200 mg Kupfer als Sulfate enthalten. Aus diesen Eichstammlösungen werden je 20 ml in verschiedene 50 ml Kölbchen pipettiert, die je 10 ml 10 n Schwefelsäure enthalten. Man fügt 10 ml gesättigte TCA-Lösung zu, füllt mit bidestilliertem Wasser auf und temperiert 20 Minuten. Die Extinktionen des Nickels bei 720 nm werden in 2,000 cm Küvetten gegen eine Vergleichslösung gemessen, die 10 ml 10 n Schwefelsäure und 10 ml gesättigte TCA-Lösung in 50 ml enthält.

mg Ni/50 ml	Ni^{E}_{720}
40	0,059
80	0,117
120	0,175
160	0,234
200	0,294
240	0,351

Werden die Messungen am Photometer "Eppendorf" ausgeführt, so verwendet man das Filter 691 nm.

Mit diesen Extinktionswerten wurde eine Eichkurve (siehe Abbildung 4) gezeichnet, mit deren Hilfe die Analysenmessungen graphisch ausgewertet wurden.

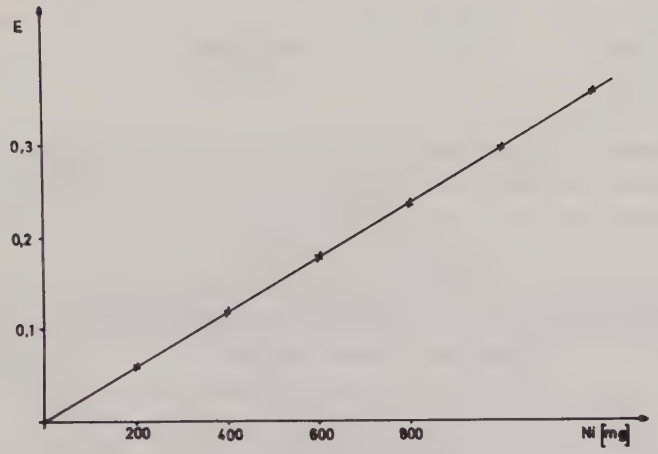

Abbildung 4

Rechnerische Auswertung der Analysenergebnisse

Bei der graphischen Darstellung der Eichkurven für die Kupfer- und die Nickelbestimmung ergeben sich stets Geraden. Es wurde deshalb zunächst der lineare Korrelationskoeffizient für beide Kurven nach der folgenden Formel (siehe Doerffel (35)) berechnet:

$$r = \frac{N\sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{\sqrt{\left[N\sum x_i^2 - \left(\sum x_i\right)^2\right]\cdot\left[N\sum y_i^2 - \left(\sum y_i\right)^2\right]}} \quad (1)$$

Dabei ist x_i die Menge Kupfer, beziehungsweise Nickel in mg; y_i die zugehörige Extinktion.

Es ergab sich für die Kupfereichkurve der Wert $r = 0{,}9999$; für die Nickeleichkurve der Wert $r = 0{,}9999$.

Da in beiden Fällen der r-Wert praktisch nicht von 1 abweicht, ist der lineare Zusammenhang zwischen der Metallmenge und der Extinktion gesichert.

Die Ermittlung der Analysenergebnisse kann deshalb rechnerisch mit Hilfe der Regressionsrechnung erfolgen. Die bestmögliche Eichgerade erhält man, wenn man die Werte a und b der allgemeinen Geradengleichung

$$y = a + bx$$

nach den Formeln

$$b = \frac{\sum x_i y_i - N.\bar{x}.\bar{y}}{\sum x_i^2 - N.\bar{x}^2} \qquad (2)$$

$$a = \bar{y} - b\,\bar{x} \qquad (3)$$

errechnet (siehe Doerffel(35)).

Es bedeuten:

x_i : Menge Metall in mg
y_i : Extinktion
$\bar{x}$: Arithmetisches Mittel der Metallmenge
$\bar{y}$: Arithmetisches Mittel der Extinktion
N : Anzahl der Wertepaare x_i ; y_i

Für die Kupfereichkurve ergibt sich mit den Eichwerten von Seite 19:

$a = 0{,}0004$
$b = 0{,}0072$

Für die Kupferbestimmung gilt damit:

$$y = 0{,}0004 + 0{,}0072 \cdot x$$

$$x = \frac{y - 0{,}0004}{0{,}0072}$$

Setzt man das auf Seite 17 gebrauchte Symbol ${}_{Cu}E_{820}$ an Stelle von y ein, so ergibt sich für den Kupfergehalt x mg einer Analysenlösung

$$x = \frac{{}_{Cu}E_{820} - 0{,}0004}{0{,}0072} \text{ mg} \quad (4)$$

Für die Nickelbestimmung ergibt sich mit den Eichwerten von Seite 20

$$a = 0{,}00000$$
$$b = 0{,}0029$$

Damit gilt für die Nickelbestimmung:

$$y = 0{,}0029 \cdot x$$

$$x = \frac{y}{0{,}0029}$$

Setzt man an Stelle von y das auf Seite 17 eingeführte Symbol für die Nickelextinktion ${}_{Ni}E_{720}$ ein, so ergibt sich der Nickelgehalt x einer Analysenlösung in mg nach:

$$x = \frac{{}_{Ni}E_{720}}{0{,}0029} \text{ mg} \quad (5)$$

In Tabelle 1 sind die graphisch und rechnerisch ermittelte Ergebnisse von 18 Beleganalysen für die Simultanbestimmung von Kupfer und Nickel am Spektralphotometer PMQ II einander gegenüber gestellt. Da die einander entsprechenden mittleren Fehler der Einzelwerte nicht wesentlich

von einander abweichen, wurden die folgenden Analysenergebnisse nur noch rechnerisch ermittelt, weil das durch den Einsatz eines entsprechend programmierten Tischcomputers "Programma 101" der Firma Olivetti, schneller, einfacher und sicherer möglich war als durch graphische Auswertung.

Der mittlere Fehler der Einzelwerte S_x wurde nach der Formel berechnet:

$$S_x = \sqrt{\frac{\sum \left(\frac{x_{gef.} - x_{geg.}}{x_{geg.}} \cdot 100 \right)^2_{\%}}{N - 1}} \qquad (6)$$

Es bedeuten:

$x_{gef.}$: Analysenergebnis in mg

$x_{geg.}$: Gegebener Wert in mg

N : Anzahl der Analysen

Da es sich bei den Beleganalysen um Einzelanalysen handelt, so daß die Berechnung von Standardabweichungen im strengen Sinne nicht möglich ist, bietet die mathematisch zwar nicht ganz einwandfreie Berechnung eines mittleren Fehlers der Einzelwerte nach Formel 6 immerhin die Möglichkeit, Aussagen über die Güte des Verfahrens zu machen.

Die so erhaltenen Zahlen wurden im theoretischen Teil der Arbeit der Verständlichkeit halber kurz als "Standardabweichung" (in Relativ-Prozenten) bezeichnet.

Simultanbestimmung von Kupfer und Nickel am Filterphotometer "Eppendorf"

Die Eichlösungen wurden nach dem gleichen Schema wie bereits für die Simultanbestimmung von Kupfer und Nickel am Spektralphotometer PMQ II beschrieben angesetzt. Für die Kupferbestimmung wurde das Filter 772 nm und für die Nickelbestimmung das Filter 691 nm benutzt.

Für die Kupfereichkurve neben Nickel ergaben sich folgende Werte:

mg Cu / 50 ml	Cu^{E}_{772}
20	0,127
40	0,252
60	0,380
80	0,503
100	0,631
120	0,755

und daraus für:

r = 0,9999
a = 0,0013
b = 0,0063

Für die Nickeleichkurve neben Kupfer wurden folgende Werte erhalten:

mg Cu / 50 ml	Ni^{E}_{691}
40	0,049
80	0,097
120	0,148
160	0,195
200	0,244
240	0,293

und daraus für:

$r = 0{,}9999$
$a = 0{,}0002$
$b = 0{,}0024$

In Tabelle 2 sind die Ergebnisse von 14 Beleganalysen zusammengestellt.

Simultanbestimmung von Kupfer und Nickel in Gegenwart von Al^{3+}, Mg^{2+}, Mn^{2+} und Zn^{2+}

Die "farblosen" Kationen Al^{3+}, Mg^{2+}, Mn^{2+} und Zn^{2+}, wurden zuerst einzeln in verschiedenen Konzentrationen zu den Analysenlösungen zugegeben und danach in beliebigem Mischverhältnis von 0 bis 250 mg je in 100 ml.

Da diese Kationen im sichtbaren Bereich, der für die Bestimmung in Frage kommt (etwa von 500 bis 850 nm), keine meßbare Extinktion aufweisen, kann die Simultanbestimmung von Kupfer und Nickel in ihrer Anwesenheit ohne zusätzlichem Aufwand durchgeführt werden. Es können die gleichen Eichkurven verwendet werden, die ohne diesen Kationenzusatz angefertigt wurden. Dadurch ist die Bestimmung am Spektralphotometer PMQ II und am Filterphotometer "Eppendorf" mühelos durchzuführen.

In Tabelle 3 sind die Ergebnisse von 12 Beleganalysen, die am Spektralphotometer PMQ II durchgeführt wurden, zusammengestellt. In der rechten Spalte wird der Zusatz von je Al^{3+}, Mg^{2+}, Mn^{2+} und Zn^{2+} in mg pro 100 ml Analysenlösung mit angegeben.

Vorschrift für die Simultanbestimmung von Kupfer und Kobalt

Es müssen 4 Lösungen angesetzt werden, 2 Vergleichslösungen und 2 Meßlösungen.

Man pipettiert je 10 ml 10 n Schwefelsäure in vier 50 ml Kölbchen, die z.B. mit a, b, c und d gekennzeichnet sind. Zu Kölbchen b und d gibt man gleiche Volumina Analysenlösung (bis zu 20 ml, je nach Konzentration); in Kölbchen c und d 10 ml gesättigte TCA-Lösung. Alle Kölbchen werden mit bidestilliertem Wasser aufgefüllt und genau 30 Minuten temperiert.

Kölbchen a enthält die Vergleichslösung zur Lösung in Kölbchen b; und Lösung in Kölbchen c ist die Vergleichslösung zu der in Kölbchen d.

Am Spektralphotometer werden 3 Messungen gemacht:

1. Messung bei 820 nm; Bezeichnung $_{Cu + Co}E_{820}$

   Die Lösung aus Kölbchen b wird bei 820 nm gegen die Lösung aus Kölbchen a gemessen. Die gemessene Extinktion setzt sich aus der Extinktion des Kupfer(II)-aquo-Ions und der Restextinktion des Kobalt(II)-aquo-Ions zusammen.

2. Messung bei 820 nm; Bezeichnung $_{Co}E_{820}$

   Die Lösung aus Kölbchen d wird gegen Lösung aus Kölbchen c gemessen, und dadurch erhält man die Restextinktion des Kobalt(II)-aquo-Ions bei 820 nm.

3. Messung bei 510 nm; Bezeichnung $_{Co}E_{510}$

   Die Lösungen von Messung 2 werden bei 510 nm vermessen. Die gemessene Extinktion ist die des Kobalt(II)-aquo-Ions.

Die reine Kupferextinktion $_{Cu}E_{820}$ erhält man durch Subtraktion: $_{Cu+Co}E_{820} - {}_{Co}E_{820} = {}_{Cu}E_{820}$

Mit den gefundenen Extinktionswerten kann man graphisch aus Eichkurven oder rechnerisch die Konzentration von Kupfer und Kobalt ermitteln.

Bei Verwendung des Filterphotometers Eppendorf werden die Messungen 1 und 2 mit dem Filter 772 nm und Messung 3 mit dem Filter 509 nm durchgeführt.

Auswertung der Analysenwerte

Für die Auswertung werden zwei Eichkurven aufgenommen: eine für die Kupferbestimmung in Gegenwart von Kobalt und die andere für die Kobaltbestimmung in Gegenwart von Kupfer.

Eichkurve für die Kupferbestimmung neben Kobalt am Spektralphotometer PMQ II

In 50 ml Kölbchen werden 6 Eichstammlösungen für die Anfertigung der Kupfer-Eichkurve angesetzt. Sie enthalten: 100, 200 ..... 600 mg Kupfer und je 200 mg Kobalt als Sulfate. Mit diesen Eichstammlösungen müssen 2 Meßserien angesetzt werden.

a) Aus den Eichstammlösungen werden je 10 ml in verschiedene 50 ml Kölbchen pipettiert, die je 10 ml 10 n Schwefelsäure enthalten. Man füllt mit bidestilliertem Wasser auf und temperiert genau 30 Minuten. Die Extinktion des Kupfers und des Kobalts $_{Cu+Co}E_{820}$ werden in 2,000 cm Küvetten bei 820 nm gegen eine Vergleichslösung, die 10 ml 10 n Schwefelsäure in 50 ml enthält, gemessen.

b) Für eine zweite Reihe von Meßlösungen werden danach noch einmal je 10 ml der Eichstammlösungen in verschiedene 50 ml Kölbchen pipettiert, die je 10 ml 10 n Schwefelsäure enthalten. Man gibt 10 ml gesättigte TCA-Lösung zu, füllt auf und temperiert genau 30 Minuten. Die Restextinktion des Kobalts bei 820 nm $_{Co}E_{820}$ wird in 2,000 cm Küvetten gegen eine Vergleichslösung, die 10 ml 10 n Schwefelsäure und 10 ml gesättigte TCA-Lösung in 50 ml enthält, gemessen.

Die Extinktionen des Kobalts $_{Co}E_{820}$ werden von den Gesamtextinktionen $_{Cu+Co}E_{820}$ abgezogen und so erhält man die Extinktionen, die dem Kupfer(II)-Ion allein zukommen.

mg Cu/50 ml	$_{Cu+Co}E_{820}$	$_{Co}E_{820}$	$_{Cu}E_{820}$
20	0,157	0,011	0,146
40	0,302	0,011	0,291
60	0,448	0,011	0,437
80	0,593	0,011	0,582
100	0,741	0,011	0,730
120	0,885	0,011	0,874

Werden die Messungen am Filterphotometer "Eppendorf" ausgeführt, so verwendet man das Filter 772 nm.

Mit diesen Extinktionswerten wurde die Eichgerade mit Hilfe des Tisch-Computers, nach den gleichen Formeln und Prinzipien wie es in dieser Arbeit für die Simultanbestimmung von Kupfer und Nickel (siehe Seite 21 bis 24) gemacht wurde, berechnet.
Es wurden folgende Werte gefunden:

r = 0,9999
a = 0,0002
b = 0,0073

Eichkurve für die Kobaltbestimmung neben Kupfer am Spektralphotometer PMQ II

Die Kobalteichkurve wurde nach dem gleichen Schema wie die Kupfereichkurve aufgenommen. Es werden Eichstammlösungen angesetzt, die 100, 200, ... 600 mg Kobalt und je 200 mg Kupfer als Sulfate in 50 ml Kölbchen enthalten. Aus diesen Eichstammlösungen werden je 20 ml in verschiedene 50 ml Kölbchen pipettiert, die je 10 ml 10 n Schwefelsäure enthalten. Man gibt 10 ml gesättigte TCA-Lösung zu, füllt mit bidestilliertem Wasser auf und temperiert genau 30 Minuten. Die Extinktionen des Kobalts werden bei 510 nm in 2,000 cm Küvetten gegen eine Vergleichslösung gemessen, die 10 ml 10 n Schwefelsäure und 10 ml gesättigte TCA-Lösung in 50 ml enthält.

mg Co/50 ml	Co^{E}_{510}
40	0,136
80	0,273
120	0,408
160	0,542
200	0,678
240	0,814

Wenn die Messungen am Filterphotometer "Eppendorf" ausgeführt werden, verwendet man das Filter 509 nm.

Die berechneten Werte sind:

r = 0,9998
a = 0,0012
b = 0,0033

In Tabelle 4 sind die Ergebnisse von 15 Beleganalysen zusammengestellt.

Simultanbestimmung von Kupfer und Kobalt am filterphotometer "Eppendorf"

Die Eichlösungen wurden nach dem gleichen Schema wie bereits für die Simultanbestimmung von Kupfer und Kobalt am Spektralphotometer PMQ II beschrieben angesetzt. Für die Kupferbestimmung wurde das Filter 772 nm und für die Kobaltbestimmung das Filter 509 nm benutzt.

Für die Kupfereichkurve neben Kobalt ergaben sich folgende Werte:

mg Cu/50 ml	Cu^{E}_{772}
20	0,129
40	0,256
60	0,386
80	0,512
100	0,641
120	0,768

und daraus für:

r = 0,9999
a = 0,0011
b = 0,0064

Für die Kobalteichkurve neben Kupfer wurden folgende Werte gemessen:

mg Co/50 ml	Co^{E}_{509}
40	0,092
80	0,183
120	0,272
160	0,362
200	0,453
240	0,544

und daraus für:

$r = 0{,}9999$
$a = 0{,}0017$
$b = 0{,}0023$

In Tabelle 5 sind die Ergebnisse von 15 Beleganalysen zusammengestellt.

Simultanbestimmung von Kupfer und Kobalt in Gegenwart von Al^{3+}, Mg^{2+}, Mn^{2+} und Zn^{2+}

Auch bei der Simultanbestimmung von Kupfer und Kobalt können diese "farblosen" Kationen mit anwesend sein, ohne daß sie die Genauigkeit der Bestimmung besonders beeinflussen. Es können auch in diesem Fall die gleichen Eichkurven entsprechend benutzt werden, so daß die Bestimmung ohne zusätzlichem Aufwand durchgeführt werden kann.

In Tabelle 6 sind die Ergebnisse von 18 Beleganalysen, die am Spektralphotometer PMQ II durchgeführt wurden, zusammengestellt. Gleichzeitig wird in der rechten Spalte der Zusatz von je Al^{3+}, Mg^{2+}, Mn^{2+} und Zn^{2+} in mg pro 100 ml Analysenlösung mit angegeben.

Tabelle 1

Simultanbestimmung von Kupfer und Nickel

am Spektralphotometer PMQ II, 2,000 cm Küvetten

Werte bezogen auf 100 ml Analysenlösung

Gegenüberstellung von graphischer und rechnerischer Auswertung

	gegeben	gefunden graphisch	Fehler % graphisch	gefunden berechnet	Fehler % berechnet
Cu	672,0	672,9	+0,13	674,7	+0,40
Ni	538,0	541,0	+0,56	537,8	-0,03
Cu	318,0	315,1	-0,91	315,7	-0,71
Ni	1024,0	1020,5	-0,34	1023,1	-0,09
Cu	704,0	704,7	+0,10	706,6	+0,36
Ni	792,0	795,2	+0,40	792,2	+0,03
Cu	336,0	336,5	+0,15	335,1	-0,26
Ni	1076,0	1058,0	-1,67	1072,2	-0,35
Cu	704,0	632,9	-0,49	633,1	-0,45
Ni	512,0	512,4	+0,08	512,2	+0,04
Cu	684,0	678,5	-0,80	680,2	-0,55
Ni	768,0	782,5	+1,82	785,4	+2,26
Cu	704,0	705,4	+0,20	707,3	+0,46
Ni	792,0	781,6	-1,31	788,8	-0,40
Cu	334,0	333,7	-0,10	333,8	-0,08
Ni	800,0	791,8	-1,03	799,0	-0,12
Cu	660,0	660,5	+0,08	662,2	+0,34
Ni	768,0	774,5	+0,85	778,6	+1,37
Cu	704,0	705,4	+0,20	707,3	+0,46
Ni	792,0	781,6	-1,31	788,8	-0,40
Cu	334,0	333,7	-0,10	333,8	-0,08
Ni	800,0	791,8	-1,03	799,0	-0,12
cu	660,0	660,5	+0,08	662,2	+0,34
Ni	768,0	774,5	+0,85	778,6	+1,37
Cu	628,0	630,8	+0,45	631,7	+0,59
Ni	784,0	790,0	+0,77	788,8	+0,61

	gegeben	gefunden graphisch	Fehler % graphisch	gefunden berechnet	Fehler % berechnet
Cu	368,0	366,8	-0,33	367,0	-0,27
Ni	1560,0	1576,0	+1,03	1577,6	+1,13
Cu	400,0	400,0	0,00	400,3	+0,07
Ni	800,0	802,0	+0,25	802,5	+0,31
Cu	800,0	798,0	-0,25	798,0	-0,25
Ni	400,0	399,3	-0,18	399,5	-0,12
Cu	338,8	340,0	+0,36	340,7	+0,56
Ni	1095,0	1100,0	+0,46	1100,9	+0,54
Cu	286	285	-0,35	285,2	-0,27
Ni	1420,0	1420,0	0,00	1413,7	-0,44
Cu	378,8	377,5	-0,34	380,9	+0,55
Ni	1110,0	1100,0	-0,90	1113,2	+0,29
Cu	688,4	685,0	-0,49	684,4	-0,58
Ni	1013,0	1005,0	-0,79	1017,6	+0,45

18 Analysen

Standardabweichung graphisch:

Cu : $S_x = \pm 0{,}41$ %

Ni : $S_x = \pm 0{,}92$ %

Standardabweichung berechnet:

Cu : $S_x = \pm 0{,}44$ %

Ni : $S_x = \pm 0{,}99$ %

Tabelle 2

Simultanbestimmung von Kupfer und Nickel

Filterphotometer "Eppendorf", 2,000 cm Küvetten

Werte bezogen auf 100 ml Analysenlösung

Berechnete Auswertung

	gegeben	gefunden berechnet	Fehler % berechnet
Cu	800,0	794,9	-0,63
Ni	800,0	794,3	-0,72
Cu	800,0	807,7	+0,96
Ni	800,0	810,7	+1,33
Cu	800,0	804,5	+0,56
Ni	800,0	806,5	+0,82
Cu	800,0	799,7	-0,04
Ni	800,0	802,5	+0,31
Cu	400,0	397,2	-0,70
Ni	800,0	790,2	-1,23
Cu	400,0	402,0	+0,49
Ni	800,0	810,7	+1,33
Cu	400,0	395,6	-1,10
Ni	800,0	790,2	-1,23
Cu	400,0	403,6	+0,89
Ni	800,0	800,4	+0,05
Cu	800,0	796,5	-0,44
Ni	400,0	396,7	-0,82
Cu	800,0	793,3	-0,83
Ni	400,0	392,6	-1,85
Cu	800,0	806,1	+0,76
Ni	400,0	404,9	+1,23
Cu	800,0	794,9	-0,63
Ni	400,0	388,5	-2,87
Cu	536,0	534,8	-0,22
Ni	708,0	691,8	-2,29
Cu	794,4	794,1	-0,03
Ni	608,0	603,7	-0,71

14 Analysen Standardabweichung

Cu : $S_x = \pm 0{,}75$ %

Ni : $Sx = \pm 1{,}47$ %

Tabelle 3

Simultanbestimmung von Kupfer und Nickel, neben Magnesium, Aluminium, Zink und Mangan(II)

Spektralphotometer PMQ II, 2,000 cm-Küvetten
Werte bezogen auf 100 ml Analysenlösung
Berechnete Auswertung

	gegeben	gefunden berechnet	Fehler % berechnet	mg Zusatz von Al, Mg, Mn, Zn
Cu	686,0	681,6	-0,64	50
Ni	795,0	785,4	-1,21	
Cu	320,0	318,5	-0,47	50
Ni	1100,0	1089,3	-0,97	
Cu	1456,0	1468,8	+0,88	100
Ni	275,0	269,8	-1,91	
Cu	370,0	369,8	-0,06	100
Ni	1400,0	1413,4	+0,98	
Cu	400,0	400,3	+0,07	400
Ni	1020,0	1007,3	-1,24	
Cu	635,0	637,3	+0,36	400
Ni	770,0	782,0	+1,56	
Cu	700,0	699,6	-0,05	400
Ni	400,0	406,4	+1,59	
Cu	335,0	340,7	+1,70	400
Ni	780,0	788,8	+1,13	
Cu	310	303,3	-2,17	200
Ni	1090,0	1079,1	-1,01	
Cu	330,0	336,5	+1,98	200
Ni	800,0	805,9	+0,73	
Cu	800,0	791,1	-1,11	200
Ni	913,0	925,4	+1,36	
Cu	590,0	597,0	+1,20	200
Ni	650,0	645,4	-0,71	

12 Analysen Standardabweichung

Cu : $S_x = \pm 1{,}20$ %

Ni : $S_x = \pm 1{,}30$ %

Tabelle 4

Simultanbestimmung von Kupfer und Kobalt

Spektralphotometer PMQ II, 2,000 cm-Küvetten
Werte bezogen auf 100 ml Analysenlösung
Rechnerische Auswertung

	gegeben	gefunden berechnet	Fehler % berechnet
Cu	659,0	669,8	+1,64
Co	1026,4	1045,3	+1,84
Cu	769,6	767,5	-0,27
Co	572,0	568,6	-0,59
Cu	319,0	320,0	+0,30
Co	1176,0	1170,2	-0,49
Cu	726,0	725,4	-0,08
Co	590,0	586,6	-0,58
Cu	800,0	798,1	-0,24
Co	800,0	817,4	+2,18
Cu	332,0	336,4	+1,33
Co	1028,0	1039,3	+1,10
Cu	717,0	713,0	-0,55
Co	578,0	574,6	-0,59
Cu	704,0	705,&	+0,21
Co	798,4	814,4	+2,00
Cu	368,0	366,6	-0,38
Co	924,0	920,4	-0,27
Cu	712,0	709,6	-0,34
Co	1000,0	997,3	-0,27
Cu	621,0	621,8	+0,13
Co	1210,0	1192,2	-1,47
Cu	381,0	381,7	+0,18
Co	590,0	592,6	+0,44
Cu	752,0	754,9	+0,39
Co	1160,0	1149,2	-0,93

	gegeben	gefunden berechnet	Fehler % berechnet
Cu	670,0	668,5	-0,23
Co	625,0	643,5	+2,96
Cu	667,0	665,7	-0,19
Co	1110,0	1126,2	+1,46

15 Analysen Standardabweichung

Cu : $S_x = \pm 0,63$

Co : $S_x = \pm 1,31$

Tabelle 5

Simultanbestimmung von Kupfer und Kobalt

Filterphotometer "Eppendorf", 2,000 cm-Küvetten
Werte bezogen auf 100 ml Analysenlösung
Rechnerische Auswertung

	gegeben	gefunden berechnet	Fehler % berechnet
Cu	800,0	796,9	-0,39
Co	800,0	788,8	-1,40
Cu	800,0	804,8	+0,60
Co	800,0	791,4	-1,08
Cu	800,0	796,9	-0,39
Co	800,0	808,6	+1,08
Cu	800,0	795,3	-0,59
Co	800,0	791,4	-1,08
Cu	400,0	400,8	+0,20
Co	800,0	800,0	0,00
Cu	400,0	399,3	-0,18
Co	800,0	804,3	+0,54
Cu	400,0	402,4	+0,60
Co	800,0	787,0	-0,38
Cu	400,0	403,1	+0,78
Co	800,0	812,9	+1,61
Cu	800,0	798,5	-0,19
Co	400,0	404,2	+1,05
Cu	800,0	800,4	+0,05
Co	400,0	397,0	-0,75
Cu	800,0	801,6	+0,20
Co	400,0	403,0	+0,75
Cu	800,0	803,5	+0,44
Co	400,0	395,7	-1,08
Cu	796,8	790,3	-0,82
Co	456,0	464,7	+1,91

	gegeben	gefunden berechnet	Fehler % berechnet
Cu	616,8	615,6	-0,20
Co	696,0	711,0	+2,16
Cu	372,0	372,4	+0,11
Co	1232,0	1230,3	-0,14

15 Analysen Standardabweichung

Cu : $S_x = \pm 0,47$ %

Co : $S = \pm 1,18$ %

Tabelle 6

Simultanbestimmung von Kupfer und Kobalt, neben Magnesium, Aluminium, Zink und Mangan(II)

Spektralphotometer PMQ II, 2,000 cm-Küvetten
Werte bezogen auf 100 ml Analysenlösung

	gegeben	gefunden berechnet	Fehler % berechnet	mg Zusatz von Al, Mg, Mn u. Zn
Cu	621,0	625,6	+0,74	50
Co	1150,0	1158,9	+0,77	
Cu	752,0	756,2	+0,56	50
Co	1060,0	1067,4	+0,70	
Cu	624,0	622,0	-0,32	50
Co	672,0	664,1	-1,18	
Cu	664,0	669,6	+0,84	50
Co	616,0	630,1	+2,27	
Cu	768,0	761,7	-0,82	100
Co	1038,0	1056,9	+1,82	
Cu	342,0	344,1	+0,61	100
Co	1048,0	1041,7	-0,60	
Cu	1327,0	1310,0	-1,28	100
Co	555,0	547,0	-1,44	
Cu	632,0	631,0	-0,14	100
Co	1150,0	1161,2	+0,97	
Cu	1000,0	1009,7	+0,97	100
Co	1000,0	981,2	-1,88	
Cu	748,0	745,2	-0,37	200
Co	1004,0	1000,2	-0,38	
Cu	680,0	677,9	-0,31	200
Co	945,0	938,1	-0,73	
Cu	696,0	699,9	+0,56	200
Co	784,0	786,9	+0,37	
Cu	1264,0	1269,0	+0,40	200
Co	1150,0	1138,7	-0,98	

	gegeben	gefunden berechnet	Fehler % berechnet	mg Zusatz von Al, Mg, Mn u. Zn
Cu	666,0	662,7	-0,50	400
Co	1110,0	1095,4	-1,32	
Cu	1320,0	1322,8	+0,21	400
Co	524,0	516,2	-1,49	
Cu	748,0	743,7	-0,58	400
Co	1010,0	1001,1	-0,88	
Cu	692,0	688,9	-0,46	400
Co	504,0	509,9	+1,17	
Cu	638,0	644,1	+0,96	400
Co	905,0	911,7	+0,74	

18 Analysen Standardabweichung

Cu : $S_x = \pm 0,68$

Co : $S_x = \pm 1,24$

Zusammenfassung Teil I:

Beiträge zur photometrischen Bestimmung des Kupfers

Es wird eine photometrische Simultanbestimmung von Kupfer und Nickel oder Kobalt ausgearbeitet. Die Absorptionsbanden des Kupfers und Nickels oder Kobalts überlagern sich teilweise. Dadurch wird die gleichzeitige direkte Bestimmung der Elemente recht umständlich. Mit TCA im Überschuß ist es gelungen, das Kupfer(II)-aquo-Ion quantitativ zu entfärben, so daß die Extinktionsabnahme der Lösung am Kupferextinktionsmaximum der Kupferkonzentration proportional ist; die so entfärbte Lösung verhält sich als seien Nickel oder Kobalt allein vorhanden, die nun bestimmt werden können.

Für die Bestimmung werden 2 Meßlösungen (eine ohne (1) und die andere mit (2) TCA im Überschuß) und 2 entsprechende Vergleichslösungen angesetzt. Am Spektralphotometer (oder am Filterphotometer) werden 3 Extinktionsmessungen durchgeführt. Mit Lösung (1) wird am Kupfermaximum (820 nm) die Extinktion von Kupfer und Nickel oder Kobalt gemessen. Mit Lösung (2), die TCA enthält, wird bei 820 nm die Nickel- oder Kobaltrestextinktion gemessen und von der ersten Messung abgezogen. Dadurch erhält man die Extinktion, die den Kupferionen allein zuzuordnen ist. Die gleiche Lösung (2) wird nun noch einmal am Nickel- bei 720 nm bzw. am Kobaltmaximum bei 510 nm gemessen. Mit den Extinktionswerten kann der Kupfer- und Nickel- oder Kobaltgehalt durch Eichkurven oder rechnerisch ermittelt werden.

Die Verfahren wurden am Spektralphotometer PMQ II ausgearbeitet und danach auf das Filterphotometer "Eppendorf" übertragen. Die Anwesenheit von Al^{+3}, Mg^{+2}, Mn^{+2} und Zn^{+2} bis zu 400 mg einzeln oder gemischt in 100 ml Analysenlösung stört nicht. Es können die gleichen Eichkurven, die ohne diese "farblosen" Kationen aufgenommen wurden, benutzt werden.

Die Ergebnisse sind für eine photometrische Bestimmung höherer Konzentrationen recht gut: Kupfer kann mit einer "Standardabweichung" von $\pm$ 1 %; Nickel mit $\pm$ 1,5 % und Kobalt mit $\pm$ 1,3 % bestimmt werden.

Literaturverzeichnis zu Teil I siehe Seite 68 und 69.

Teil II

RÖNTGENFLUORESZENZANALYTISCHE BESTIMMUNG KLEINER QUECKSILBERMENGEN.

Einleitung und Problemstellung

Anlaß zu dieser Untersuchung war ein erhöhter Quecksilber-Befund, den das Institut für Gerichtliche Medizin der Universität Marburg bei einem Angehörigen des Lehrstuhles für analytische Chemie festgestellt hatte. Die Bestimmung so kleiner Quecksilbermengen, die im vorliegenden Fall etwa 30 µg Hg/200 ml Harn betrugen, erfolgt in der Regel durch Ausschütteln des mineralisierten Harnes mit Dithizon und photometrische Bestimmung der auftretenden Färbung. Diese Dithizonmethode ist ein anerkanntes Analysenverfahren, jedoch erfordert jede photometrische Bestimmung von Metallspuren mit Dithizon eine sehr exakte Arbeitsweise und sorgfältig gereinigte Reagentien. Es ist nicht ausgeschlossen, daß die schwierige Analysenmethode mit dazu beigetragen hat, daß die Angaben über die zulässige Quecksilbermenge im Harn sehr stark schwanken. Koelsch (1) sowie Preussner und Klöcking (2) nehmen 20 bzw. 30 µg Hg pro Liter Harn als normal an und werten jede darüber hinausgehende Menge als Symptom einer chronischen Quecksilbervergiftung, Friedberg (3) hingegen berichtet, daß noch 200 µg Hg/Liter Harn jahrelang ohne Schaden vertragen wurden. Das hiesige gerichtsmedizinische Institut nimmt bei Harn mit mehr als 50 µg Hg/Liter das Vorliegen einer chronischen Quecksilbervergiftung an.

Angesichts dieser Sachlage erschien es zweckmäßig, den Quecksilbergehalt des Harnes einmal nach einer grundsätzlich anderen Methode zu bestimmen. Da im hiesigen Arbeitskreis einerseits spezielle Erfahrungen bestanden in der Anreicherung geringer Niederschlagsmengen auf kleinen Filtern (Mahr und Klamberg, (4), andererseits die röntgenfluoreszenzanalytische (RFa-) Bestimmung verschiedener Elemente in kleinen Mengen bereits bearbeitet worden war (5), kam als neue und von den bisherigen Methoden vollkommen verschiedene Arbeitsweise die RFa-Bestimmung des Quecksilbers im Harn in Frage. Einschlägige Versuche sind in der uns zugänglichen zusammenfassenden oder Original-Literatur noch nicht beschrieben worden. Aber auch die direkte Bestimmung des Quecksilbers durch Röntgenfluoreszenz ist vergleichsweise selten bearbeitet worden. Die Bestimmung von Hg im Mikrobereich mittels RFA ist eigentlich nur von Olson und Shell (6) und Luke (7) bearbeitet worden, doch liegt auch in diesen Veröffentlichungen die erfaßte Quecksilbermenge um mehr als eine Zehnerpotenz höher als die Mengen und Konzentrationen, die bei der Harnanalyse zu verarbeiten sind. Für die auszuarbeitende RFa-Bestimmung des Quecksilbers im Harn mußten daher erst Modellversuche an rein wässrigen Lösungen gemacht werden; denn die Ausfällung von Makromengen des Quecksilbers als HgS ist im sauren Bereich weitgehend unabhängig vom pH-Wert, beim Übergang zu sehr verdünnten Lösungen, die im vorliegenden Fall etwa 5 - 100 µg Hg in 250 ml Lösung entsprechend 0,02 - 0,4 ppm enthalten, verhindert jedoch eine zu hohe Säurekonzentration die vollständige Ausfällung des HgS, die als erster Schritt zur RFa-Bestimmung notwendig ist. Ebenso war zu befürchten, daß die hohe

Chloridkonzentration im Harn durch die Bildung der Chlorokomplexe die vollständige Ausfällung des Hg aus extrem verdünnter Lösung beeinträchtigen würde. Erste Vorversuche bestätigten den starken Einfluß des pH-Wertes. Es mußte daher die einzuhaltende Arbeitsweise zunächst an rein wässrigen hochverdünnten Quecksilbersalzlösungen ausgearbeitet werden, dann durch Zugabe von Chlorid eine schrittweise Annäherung an die Bedingungen vorgenommen werden, wie sie im Harn vorliegen, und schließlich war noch zu prüfen , ob die Ausfällung und Anreicherung des Quecksilbers als HgS im Harn nicht auch ohne Zerstörung der organischen Substanz durchführbar wäre, da C-H-O-N - haltige Verbindungen die RFa-Bestimmung des Hg nicht stören würden.

Gang und Ergebnisse der Untersuchung an wässrigen Lösungen

Das Prinzip der chemischen Vorbereitung bei der RFa-Untersuchung hochverdünnter Quecksilbersalzlösungen besteht darin, daß das Quecksilber als Sulfid ausgefällt wird und der Niederschlag durch Abfiltrieren auf einem kleinen, ebenen Filterplättchen gesammelt wird, das dann in der RF-Apparatur bestrahlt wird. Die Fällung ist bei folgender Arbeitsweise auch in den angegebenen extremen Verdünnungen quantitativ: 250 ml der rein wässrigen $HgCl_2$-Lösungen werden mit HCl bis zum pH = 1,5 angesäuert, nach Zugabe von Thioacetamid wird bis zum Sieden erhitzt und wieder abgekühlt. Die HgS-Fällung ist bei diesen Verdünnungen kaum oder überhaupt nicht sichtbar. Zum Abfiltrieren verwendete man zuerst ein Scheibchen

aus Filtrierpapier, wie es bei der "Punktflockung" nach Mahr und Klamberg (4) benutzt wurde. Wesentlich bessere Resultate wurden jedoch erhalten, als man ein Membranfilter mit definierter und gleichmäßiger Porengröße benutzte. Die Anwendung der von der Millipore-Filter GmbH. in den Handel gebrachten Millipore-Filter stellt einen entscheidenden Fortschritt dar, denn erstens lassen sich damit große Flüssigkeitsvolumina rasch filtrieren, zweitens werden von ihnen bei richtiger Wahl der Porengröße auch sehr feinteilige Niederschläge quantitativ zurückgehalten und drittens ist die glatte, fast strukturlose Oberfläche der Filter eine fast ideale Unterlage für dünne Schichten, die zur Röntgenfluoreszenz angeregt werden sollen.

Trotzdem zeigten die Versuche, die in der oben beschriebenen Weise durchgeführt wurden, recht unregelmäßige Resultate. Abgesehen davon, daß sich so geringe Niederschlagsmengen auch auf den sehr homogenen Milliporefiltern nicht völlig gleichmäßig verteilen, fehlte auch noch ein Bezugselement, an dem die jeweils herrschenden Anregungsbedingungen abgelesen werden konnten, ein sog."innerer Standard".

In der nächsten Versuchsreihe wurde daher das Quecksilber in Gegenwart einer konstanten Menge (50 µg oder 100 µg) Wismut gefällt und abfiltriert. Mißt man die Fluoreszenzintensitäten der Quecksilberlinie und der Wismutlinie und berechnet dann die Menge des Quecksilbers aus dem nach Abzug der Untergrundintensität aufgestellten Verhältnis $I_{Hg} : I_{Bi}$, so erhält man bereits recht brauchbare Übereinstimmung zwischen gegebener und gefundener Quecksilbermenge.

Die besten Resultate wurden jedoch erhalten, wenn nicht nur Wismut als Bezugselement, sondern auch noch etwa 400 ug Kupfer als Spurenfänger zugesetzt wurden. Die Arbeitsweise blieb die gleiche wie vorher, die Tabelle 1 zeigt 12 Beleganalysen, in denen 10 bis 100 µg Hg aus 250 ml Lösung mit einer sog. "Standardabweichung" (vergl. hierzu Bemerkung auf S.24) von ± 4 % bestimmt wurden. Das Verfahren büßt kaum an Genauigkeit ein, wenn zu den Lösungen vor der Sulfidfällung noch 2 g NaCl gegeben werden; das entspricht etwa dem durchschnittlichen Kochsalzgehalt des menschlichen Harns. Die Tabelle 2 zeigt 17 Beleganalysen, die Standardabweichung beträgt ± 4,8 %.

Versuche, menschlichen Harn ohne weitere Vorbehandlung mit HCl auf den pH-Wert 1,5 zu bringen und nach Zusatz von Kupfer und Wismut das Quecksilber und die zugesetzten Metalle durch Kochen mit Thioacetamid als Sulfid auszufällen, hatten keinen Erfolg. Der bei dieser Behandlung des Harnes eintretende dunkel gefärbte, schleimige Niederschlag verhinderte das Filtrieren.

Es mußten also die störenden Begleitsubstanzen zunächst durch Veraschen entfernt werden, wobei wegen der Flüchtigkeit des Quecksilbers nur eine nasse Mineralisation in Frage kam.

Mineralisationsversuche mit Perhydrol oder mit HCl und $KClO_3$ führten zu Lösungen, die beim Aufkochen mit Thioacetamid zu starker Schwefelabscheidung neigten. Diese Verfahren schieden daher aus.

Als beste Methode erwies sich die Mineralisation mit $KMnO_4$ in schwefelsaurer Lösung, die dann bei allen Harnuntersuchungen dieser Arbeit angewendet wurde.

Zu den Harnproben gibt man gepulvertes $KMnO_4$ und 50 % ige Schwefelsäure und kocht etwa 5 Minuten am Rückfluß. Nach Abkühlen wird das überschüssige $KMnO_4$ und der gebildete Braunstein mit Hydroxylammoniumsulfat reduziert und die überschüssige Schwefelsäure mit konzentrierter Natronlauge neutralisiert, sodaß der pH um 1,5 zu liegen kommt. Dann werden Wismut, Kupfer und Thioacetamid zugegeben, unter Rückfluß aufgekocht, abgekühlt und durch Membranfilter filtriert. Die Sulfide (Hg, Bi und Cu) setzen sich als dunkler, dünner und gleichmäßig verteilter Niederschlag an der Membranoberfläche ab. Diese Filterplättchen eignen sich dazu, direkt im RFA-Gerät vermessen zu werden. Der Zusatz von Bi und Cu kann vor dem Aufschluß oder danach erfolgen, es treten keine meßbaren Unterschiede auf.

In Tabelle 3 sind 15 Beleganalysen zusammengestellt, die zwischen 5 bis 90 µg Hg in 250 ml Harn enthielten; die "Standardabweichung" der Methode beträgt ± 7,5 %.

Wegen der Gefahr des Einschleppens von Quecksilberspuren sind die verwendeten Reagenzien, das Wasser und die benutzten Geräte durch Blindproben auf Hg zu untersuchen. Der hierbei gefundene Blindwert ist bei der Auswertung der gemessenen Hg-Intensitäten abzuziehen.

Bei der Untersuchung von Harnproben wurden in einzelnen Fällen neben dem Quecksilber auch andere Fremdmetalle (Pb, As) zugesetzt, die bei Mischintoxikationen auftreten könnten und von denen zu vermuten ist, daß sie die Quecksilberbestimmung mit Dithizon bei nicht ganz spezifischer Arbeitsweise stören können. Bei der RFa-Bestimmung, die ja im Grunde eine Ermittlung der Ordnungszahl ist, wurden sie selbstverständlich als Fremdelemente erkannt und ein-

wandfrei identifiziert. Daneben wurden weitere interessante Beobachtungen gemacht. Nach dem Genuß von Rettich traten im Harn von Versuchspersonen Selenspuren auf, die am nächsten Tag bereits wesentlich geringer waren und am dritten Tag verschwanden. Auch hier zeigte die in dieser Arbeit vorgeschlagene Hg-Bestimmung durch RFA für Harn und ggf. weiteres biologisches Material ihre Überlegenheit.

Abbildung 5 zeigt 4 Röntgenfluoreszenzspektren verschiedener Harnproben, die nach der Vorschrift (siehe Seite 58) behandelt worden waren.

Spektrum a
Kinderharn, 250 ml enthalten 100 µg Hg, 50 µg Bi und 400 µg Cu. Der Untergrund ist gleichmäßig

Spektrum b
Erwachsenenharn, 250 ml enthalten 100 µg Hg, 50 µg Bi, 400 µg Cu und 5 µg As (Peak bei $2\theta = 34^{\circ}$). Der Untergrund ist gleichmäßig.

Spektrum c
Erwachsenenharn, 250 ml enthalten 25 µg Hg, 50 µg Bi und 400 µg Cu. Der kleine Peak bei $2\theta = 34^{\circ}$ konnte nicht einwandfrei gedeutet werden. Das Spektrum zeigt außerdem einen kleinen Peak bei $2\theta = 31{,}9^{\circ}$; dieser wurde als Se gedeutet. Der Peak erschien in mehreren Harnproben einer Familie, deren Mitglieder Rettich gegessen hatten. Der Untergrund ist unregelmäßig.

Spektrum d
Kinderharn, 250 ml enthalten 0 µg Hg, 100 µg Pb, 50 µg Bi und 400 µg Cu. Außerdem erschien bei $2\theta = 32{,}2^{\circ}$ ein Peak, der durch den 2. Peak bei $2\theta = 16^{\circ}$ als Silber (wahrscheinlich als Verunreinigung) gedeutet werden konnte. Der Pb-Peak

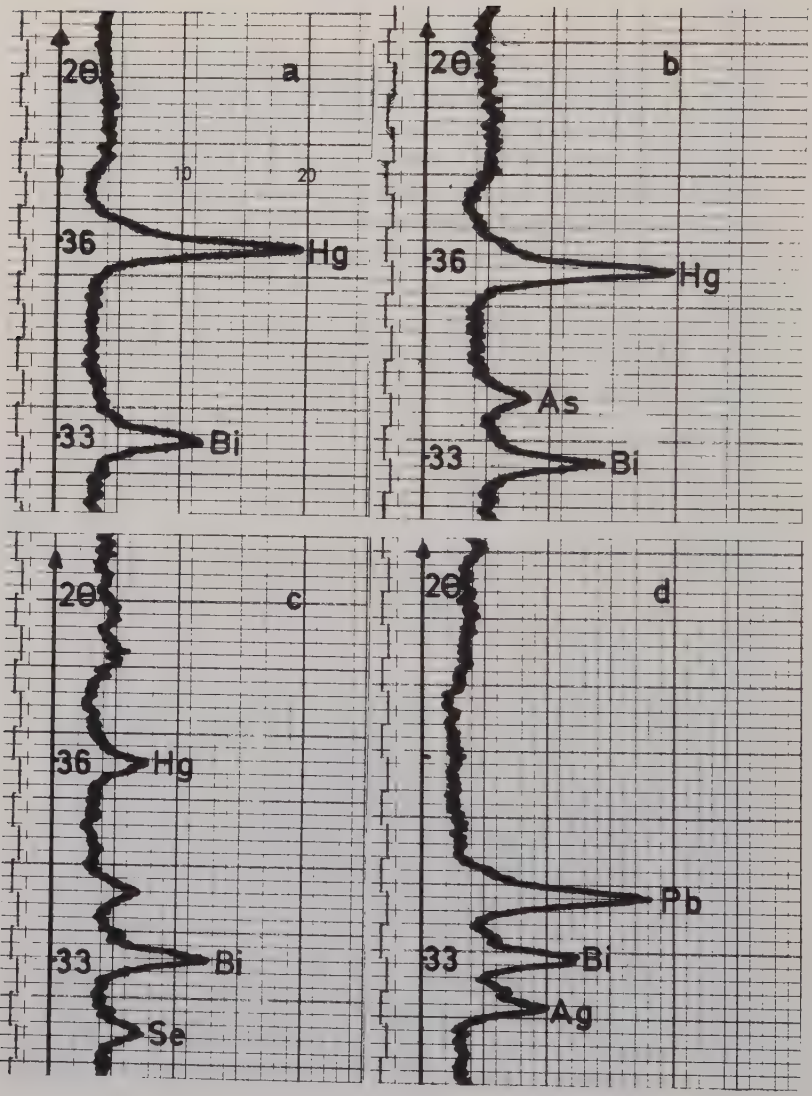
2Θ
a
0
10
20
36
Hg
33
Bi
2Θ
b
36
Hg
As
33
Bi
2Θ
c
36
Hg
33
Bi
Se
2Θ
d
Pb
33
Bi
Ag

Abbildung 5

ist deutlich zu sehen und Hg ist nicht vorhanden.

Mit diesen Spektren soll gezeigt werden, wie wichtig es ist, von jeder Harnprobe ein individuelles Spektrum zu fahren (besonders in der Meßzone $2\theta = 30^{\circ}$ bis 37°); dadurch können gleichzeitig mehrere Schwermetalle erkannt und die Untergrundsmessungen verbessert werden.

Experimenteller Teil

Geräte

Es wurde der Universal-Röntgenspektrograph Typ 1540 der Fa. Philips verwendet. Als Detektor diente ein Szintillationszähler (1000 Volt,thalliumaktivierter Natriumjodidkristall) und als Analysator ein Lithiumfluoridkristall. Die Arbeitsbedingungen waren: Cr-Anode, Röhrenspannung 20 kV, Intensität 20 mA, Untersetzungsfaktor 8 und die Zeitvorwahl 100 oder 200 Sekunden pro Messung. Quecksilber wurde bei $2\theta = 35{,}96^{\circ}$ und Wismut bei $2\theta = 33{,}00^{\circ}$ gemessen.

Die Analysenergebnisse wurden mit Hilfe eines programmierten Tisch-Computers, Programma 101 der Fa. Olivetti, rechnerisch ausgewertet.

Die Volumenmessungen wurden mit geeichten Vollpipetten und Büretten unternommen.

Als Filterpapiere wurden Membranfilter der Fa. Millipore Filter GmbH., Typ GSWP025 mit 0,22 um Porendurchmesser (Cellulose-Estermaterial) verwendet, die zwischen zweiteilige Glasfilternutschen mit 18 mm Innendurchmesser gelegt wurden.

Anmerkung

Ein Teil der Hg-Bestimmungen in rein wässriger Lösung wurde unter Benutzung der Wolfram- oder Goldanode vermessen. Die Ergebnisse zeigten keinen Unterschied. Bei der Hg-Bestimmung im Harn ist jedoch die Chromanode vorzuziehen, da bei ihrer Verwendung der Untergrund wesentlich gleichmäßiger ist.

Lösungen

Aus Fixanalen der Fa. Riedel-de Haën wurden durch Verdünnen Lösungen mit 20 µg Hg/ml und 10 ug Bi/ml und eine Kupferlösung mit 200 µg Cu/ml angesetzt. Die Lösungen wurden in Polyäthylenflaschen, die vorher mehrere Tage mit ähnlichen Lösungen vorbehandelt worden waren, aufbewahrt. Im Laufe von 3 Monaten konnte keine merkliche Konzentrationsverminderung der Lösungen festgestellt werden.

Herkunft der Harnproben

Um möglichst Hg-freie Harnproben zu bekommen, wurde in dieser Arbeit Urin von Kindern im Alter von 6 - 10 Jahren verwendet, die, so weit es bekannt ist, noch nicht direkt mit Hg im Kontakt gewesen waren und die auch keine Amalgamfüllungen hatten, so daß zu erwarten war, daß der Hg Untergrund recht niedrig liegt.

Für jeden Versuch wurden 250 ml Harn abgemessen und die entsprechende Hg-Menge als Lösung aus einer Bürette hinzugegeben.

Mehrmals wurde Harn ohne Hg-Zusatz untersucht und desgleichen wurden Blindproben mit bidestilliertem Wasser nach gleicher Vorschrift behandelt, um die Reinheit der Reagenzien zu kontrollieren. In beiden Fällen konnte kein merklicher Unterschied festgestellt werden. Die reinen Harnproben und die Wasserproben zeigten einen Hg-Untergrund der um 2 µg/250 ml lag. Es konnte nicht festgestellt werden, ob es sich um einen reinen Untergrund handelt oder ob durch die Reagenzien diese kleine Hg-Menge mit eingeschleppt wurde.

Dieser Blindwert ist auch dann vorhanden, wenn man bidestilliertes Wasser untersucht, dem man nicht alle Reagenzien zugesetzt hat, die für die Mineralisierung des Harns nötig sind.

Da der Blindwert bemerkenswert konstant blieb, konnte er bei den Reihenversuchen als gleichbleibender Betrag abgezogen werden.

Chemikalien

Die verwendeten Chemikalien trugen alle das Prädikat "pro analysi".

Reinigung des Glasmaterials

Das Glasmaterial wurde mit Königswasser gereinigt und mit bidestilliertem Wasser gründlich gespült.

Vorschrift für die Hg-Bestimmung in wässriger Lösung

a) Fällung als Hg-Sulfid

Zu 250 ml Lösung, die 5 - 100 µg Hg enthalten, gibt man im 500 ml Rundkolben 5 ml Bi-Lösung mit 10 µg Bi/ml und 2 ml Cu-Lösung mit 200 µg Cu/ml. Mit 1 n Salzsäure wird der pH auf 1,5 eingestellt (Spezial-Indikatorpapier von E. Merck), danach werden ca. 2 g Thioacetamid zugegeben. Unter Rückfluß wird die Lösung erhitzt und ca. 1 Minute gekocht. Man läßt die Lösung abkühlen und filtriert durch Membranfilter mit Hilfe von gedrosseltem Vakuum, so daß die gesamte Flüssigkeit in 15 bis 20 Minuten durchgelaufen ist.

Die Sulfide scheiden sich auf die Filteroberfläche als gleichmäßiger, gut haftender schwarzer Niederschlag ab. Das Filterplättchen wird an der Luft getrocknet, zwischen zwei Mylarfolien in den Probenhalter gespannt und im RFA-Gerät vermessen.

b) Vermessen der Filterplättchen am RFA-Gerät.

Die Messungen werden bei zwei verschiedenen Analysatorkristallwinkeln unternommen. Eine Meßserie wird bei der Hg-Linie $2\theta = 35{,}96^{\circ}$ und die andere Meßserie bei der Bi-Linie $2\theta = 33{,}00^{\circ}$ durchgeführt. Nach jeder Messung, die für jede Linie 3 mal 100 Sekunden betrug, wurde das Goniometer von dem einen Winkel auf den anderen umgestellt, um die Netzspannungsschwankungen auszumitteln. Aus den drei Messungen für die Hg- und die Bi-Linie wurde der Mittelwert gebildet und von diesem wurde der Mittelwert des wie unten bestimmten Untergrundes abgezogen.

Der Untergrund der reinen (unbehandelten) Plättchen ist sehr unterschiedlich. Aus diesem Grund wurde an jedem Filterplättchen der Untergrund individuell bestimmt. Dazu wurden für jede Linie noch zwei Meßwerte ermittelt, einmal 1° vor der entsprechenden Linie und dann 1° hinter ihr; aus diesen zwei Messungen wurde der Mittelwert gebildet, der als Untergrund in die Rechnung eingesetzt wurde.
Eichwerte und Analysenergebnisse siehe Tabellen 1 und 2.

Hg-Bestimmung in wässriger Lösung mit NaCl-Zusatz
Die Lösung enthält zusätzlich noch 2 g NaCl in 250 ml. Es wird nach der gleichen Vorschrift wie oben beschrieben vorgegangen.
Eichwerte und Analysenergebnisse siehe Tabellen 3 und 4.

Vorschrift für die Hg-Bestimmung im Harn

a) Mineralisierung des Harns

Zu 250 ml Harn, die sich in einem 1-Liter-Rundkolben befinden, gibt man 12 g feingepulvertes Kaliumpermanganat und löst es durch mehrmaliges Schwenken des Kolbens. Erst dann werden in drei Portionen insgesamt 30 ml 50%ige Schwefelsäure zugegeben. Nachdem die heftige Reaktion beendet ist (etwa nach 15 bis 20 Minuten), wird unter Rückfluß die Flüssigkeit 5 Minuten gekocht. Man läßt die Flüssigkeit abkühlen, spült mit etwas bidestilliertem Wasser den Rückflußkühler aus und zersetzt mit Hydroxylammoniumsulfat das überschüssige Permanganat und den gebildeten Braunstein; man gibt noch einen kleinen Hydroxylammoniumsulfat-Überschuß (etwa 0,5 g) hinzu.

b) Fällung der Sulfide

Es werden 50 µg Bi als Bezugselement und 400 µg Cu als Spurenfänger hinzu gegeben. Mit konzentrierter Natriumhydroxydlösung wird die überschüssige Säure neutralisiert und der pH um 1,5 (Spezial Indikatorpapier von E. Merck) eingestellt und ca. 2 g Thioacetamid hinzugegeben. Unter Rückfluß wird die Lösung kurz aufgekocht und langsam abgekühlt und durch ein Membranfilter (GSWP) mit 0,22 um Porenweite mit Hilfe von gedrosseltem Vakuum in ca. 30 Minuten filtriert. Die Sulfide lagern sich auf die Filteroberfläche als gleichmäßiger gut haftender dunkelgrauer Niederschlag ab. Das Filterplättchen wird an der Luft getrocknet

und dann zwischen zwei Mylarfolien in den Probehalter gespannt und im RFA-Gerät vermessen.

Bemerkung:
Es ist zweckmäßig, für die Sulfidfällung einen zweiten Rückflußkühler zu verwenden, weil sich in dem zur Mineralisation verwendetem Kühler gelegentlich Schwefel abscheidet, wenn er mit H_2S in Berührung kommt.

c) Messung der Plättchen am RFA-Gerät

Es ist sehr zweckmäßig, wenn man vor den Intensitätsmessungen das Spektrum durchfährt, besonders wenn die Harnproben unbekannt sind. Auf diese Weise ist es möglich, außer Hg noch andere Elemente zu finden, denn die Sulfidfällung ist nicht spezifisch (z.B. Pb, As und Se; siehe Abbildung 5).

Außerdem kann man mit Hilfe des Spektrums geeignete Winkeleinstellungen (2 θ Winkel) für die Messung des Untergrundes aussuchen, da dieser bei Harnproben recht unregelmäßig sein kann.

Es werden die gleichen Messungen bei den gleichen 2 θ Winkeln gemacht, wie es schon bei den Hg-Bestimmungen aus wässrigen Lösungen beschrieben wurde. Auch der Untergrund wird auf der gleichen Art ermittelt, nur daß in diesem Fall das Vorhandensein von Unregelmäßgkeiten zu berücksichtigen ist.

Auswertung der Analysenergebnisse

Alle Analysenergebnisse wurden rechnerisch mittels eines programmierten Tisch-Computers, Programma 101 von Olivetti berechnet, da die graphischen Darstellungen der Eichwerte stets Geraden ergaben.

Mit den Eichwerten wurde zunächst der lineare Korrelationskoeffizient r nach Gleichung 1 (siehe Seite 21, 1. Teil) berechnet. Dabei ist x_i die Hg-Menge in ug und y_i ist die zugehörige gemessene Impulsrate.

Wenn der r Wert praktisch nicht von 1 abweicht, ist der lineare Zusammenhang zwischen der Hg-Menge und der Impulsrate gesichert.

Mit Hilfe der Regressionsrechnung kann die Ermittlung der Analysenergebnisse erfolgen. Die Eichgerade wurde rechnerisch nach der allgemeinen Geradengleichung:

$$y = a + bx$$

nach den Formeln 2 und 3 (siehe Seite 22, 1. Teil) errechnet. Näheres siehe Doerffel (8).

Die Konzentration x (der Hg-Gehalt x einer Analysenlösung) ergibt sich nach:

$$x = \frac{y - a}{b}$$

Nach Formel 6 (siehe Seite 24, 1. Teil) wurde der mittlere Fehler S_x der Einzelwerte berechnet. Im theoretischen Teil der Arbeit wurden die erhaltenen Werte als "Stabdardabweichung" (in Relativ- Prozenten, vergl. Erläuterung Seite 24) angegeben.

Tabelle 1

Eichwerte für die Hg-Bestimmung in wässriger Lösung

50 µg als Bezugselement
400 µg Cu als Spurenfänger

µg Hg	$I_{Hg} : I_{Bi}$
10	0,2463
20	0,4177
30	0,5748
40	0,7564
50	0,9153
60	1,0864
70	1,2667
80	1,3785
90	1,6008
100	1,6988

r = 0,9998
a = 0,0916
b = 0,0166

Tabelle 2

Hg-Bestimmung in wässriger Lösung

50 µg Bi als Bezugselement
400 µg Cu als Spurenfänger
Gesamtvolumen etwa 260 ml

gegeben µg Hg	gefunden µg Hg	Fehler %
45,0	44,6	-0,94
35,0	34,4	-1,61
25,0	25,6	+2,19
83,0	86,4	+4,13
48,4	47,9	-1,08
13,0	12,1	-6,59
12,0	12,5	+4,08
9,4	9,5	+1,36
23,0	21,4	-6,91
35,0	34,9	-0,38
20,0	19,2	-3,87
20,0	19,2	-4,21

12 Analysen

S_x für Hg = $\pm$ 3,9 %

Tabelle 3

Eichwerte für die Hg-Bestimmung in wässriger Lösung mit 2 g NaCl Zusatz

50 µg Bi als Bezugselement
400 µg Cu als Spurenfänger

µg Hg	$T_{Hg} : T_{Bi}$
10	0,1706
20	0,3432
30	0,5138
40	0,6844
50	0,8550
60	1,0276
70	1,2482
80	1,4188
90	1,5894
100	1,7600

r = 0,9997
a = 0,0194
b = 0,0178

Tabelle 4

Hg-Bestimmung in wässriger Lösung mit NaCl-Zusatz

50 µg Bi als Bezugselement
400 µg Cu als Spurenfänger
Gesamtvolumen etwa 260 ml

gegeben µg Hg	gefunden µg Hg	Fehler %
51,0	53,5	+4,90
36,0	34,7	-3,61
87,5	85,1	-2,74
36,4	38,5	+5,78
24,0	25,1	+4,58
17,0	16,2	-4,71
77,5	78,9	+1,81
82,5	85,5	+3,64
96,0	93,2	-2,92
29,0	30,1	+3,79
44,5	41,5	-6,74
12,0	13,0	+8,33
9,5	6,0	-7,69
65,0	63,0	-3,08
76,0	75,5	-0,66
68,0	68,5	+0,74

17 Analysen

S_x für Hg = $\pm$ 4,8 %

Tabelle 5

Eichwerte für die Hg-Bestimmung im Harn

50 µg Bi als Bezugselement
400 µg Cu als Spurenfänger

µg Hg	$I_{Hg} : I_{Bi}$
0,0	0,0198
10	0,1725
20	0,3202
30	0,4954
40	0,6834
50	0,8075
60	1,0356
70	1,1789

r = 0,998
a = 0,003
b = 0,017

Tabelle 6

Hg-Bestimmung im Harn

50 µg Bi als Bezugselement
400 µg Cu als Spurenfänger
250 ml Harn

gegeben µg Hg	gefunden µg Hg	Fehler %
22,0	22,8	+3,86
65,0	61,4	-5,57
70,0	66,0	-5,71
47,6	42,8	-10,00
20,0	18,9	-5,35
64,0	60,3	-5,79
50,0	44,5	-11,10
93,0	84,9	-8,73
44,8	46,0	+2,57
20,0	18,3	-8,76
70,0	64,9	-7,27
10,0	9,3	-6,99
46,4	41,4	-10,82
30,0	30,4	+1,27
4,0	4,3	+6,65

15 Analysen

S_x für Hg = $\pm$ 7,5 %

Zusammenfassung Teil II

Mengen von 10 - 100 µg Quecksilber in 250 ml Lösung lassen sich nach Zusatz von Wismut als Bezugselement und Kupfer als Spurenfänger in salzsaurer Lösung bei pH 1,5 durch Aufkochen mit Thioacetamid als Sulfid ausfällen, auf Millipore-Membranfilter als dünner Belag abfiltrieren und in dieser Form durch röntgenfluororeszenzanalytischen Vergleich der Impulsraten der Hg und der Bi-Linien mit ± 4 % Standardabweichung bestimmen. In gleicher Weise ist die Bestimmung von Hg in 250 ml-Harnproben möglich, wenn diese zuerst durch $KMnO_4$ in schwefelsaurer Lösung mineralisiert werden. Die Standardabweichung beträgt dann ± 7,5 %.

LITERATURVERZEICHNIS zu Teil I

(1) Ringbom, A. und Österholm, K., Anal. Chem 25, 1798 (1953).

(2) Bastian, R., Anal. Chem. 21, 972 (1949).

(3) Lindley, G., Anal. Chim. Acta 24, 161 (1961).

(4) Nielsch, W. und Böltz, G., Z. anal. Ch. 141, 321 (1954).

(5) Ibid. 142, 94 (1954).

(6) Ibid. 142, 427 (1954).

(7) Ibid. 150, 462 (1956).

(8) Mehling, J.P., Anal. Chem. 7, 387 (1935).

(9) Ibid., 13, 533 (1941).

(10) Asmus, E., Angew. Ch. 59, 119 (1947).

(11) Bondorf, H., Dissertation Marburg 1963.

(12) Rathke, B., Ber. dtsch. chem. Ges. 17, 297 (1884).

(13) Kohlschütter, V. und Brittlebank, C., Annalen 349, 232 (1906).

(14) König, H.D., Dissertation Marburg 1964.

(15) Mahr, C., Z. anal. Ch. 97, 96 (1934).

(16) Claus, A., Annalen 179, 128 (1875).

(17) Ringbom, A. und Sundemann, F., Z. anal. Ch. 115, 402 (1939).

(18) Steele, M.G. und England, L.J., Anal. Chim. Acta 20, 555 (1959).

(19) Bastian, R., Anal. Chem. 23, 580 (1951).

(20) Ross, S.D. und Wilson, D.W., Analyst 85, 51 (1960).

(21) Ibid. 85, 276 (1960).

(22) Howell, O.R. und Jackson, A., J. chem. Soc. (London) 1936, 1268.

(23) Mac Queen, J.T., Knight, S.B. und Reilley, Ch.N., J. Chem. Ed. 37, 139 (1960).

(24) Hüttner, C., Z. anorg. Ch. 86, 341 (1914).

(25) Auger, V. und Odinot, L., Comt. rend. 178, 710 (1924).

(26) Pinsl, H., Arch. Eisenhüttenw. 13, 333 (1940).

(27) Stengel, E., Angew. Ch. 55, 206 (1942).

(28) Ibid. 56, 215 (1943).

(29) Mader, B., Angew. Ch. 55, 206 (1942).

(30) Ibid. 56, 47 (1943).

(31) Heinz, W., Z. anal. Ch. 78, 427 (1929).

(32) Ketelaar J.A.A., Fahrenfort, J., Haas, C. und Brinkmann, G.A. Ch. Weekbl. 51, 211 (1955).

(33) Goldring, L.S., Hawes, R.C., Hare, G.H. und Beckman, A.O., Anal. Chem. 25, 869 (1963).

(34) Pestemer, M., Anleitung zum Messen von Absorptionsspektren im Ultraviolett und Sichtbaren, G. Thieme Verlag, 1964.

(35) Doerffel, K., Beurteilung von Analysenverfahren und Ergebnissen, (2. Auflage), Springer Verlag, 1965.

Literaturverzeichnis zu Teil II

(1) Koelsch, F., Handbuch der Berufskrankheiten (2. Auflage) Jena VEB, Gustav Fischer 1959.

(2) Preussner, S., Klöcking, H.P. und Bast, G., Arch. Toxikol. 20, 12 (1963).

(3) Friedberg, H., Anal. Chem. 27, 305 (1955).

(4) Mahr, C. und Klamberg, H., Angew. Ch. 66, 328 (1957).

(5) Jung, H., Dissertation Marburg, 1968.

(6) Olson, E.C. und Shell, J.W., Anal. Chim. Acta 23, 219 (1960).

(7) Luke, C.L., Anal. Chem. 36, 318 (1964).

(8) Doerffel, K., Beurteilung von Analysenverfahren und Ergebnissen, (2. Auflage), Springer Verlag, 1965.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Carl Mahr, unter dessen Anleitung die vorliegende Arbeit entstand, danke ich recht herzlich für seine freundliche Hilfe und wertvollen Ratschläge. Für sein großzügiges Entgegenkommen, das weit über das Fachliche hinausging, sei an dieser Stelle ganz besonders gedankt.

Ebenfalls möchte ich danken:

Der ALEXANDER VON HUMBOLDT-STIFTUNG, für die Gewährung eines Stipendiums während meines Deutschlandaufenthaltes

der Universität zu Valdivia (Chile), "Universidad Austral de Chile", für die gewährte Unterstützung während meiner Beurlaubung, und den Herren Professoren aus Valdivia Magnifizenz Dr. Félix Martínez B., Senatssekretär Federico Saelzer B. und Spectabilis Dr. Gastone Mascetti V.

den Herren aus Marburg: Dr. Horst Klamberg, Dr. Kurt Müller und Dr. Gottfried Stork.

Lebenslauf

Ich, Alfredo Peschke, wurde als einziger Sohn des Schuhmodelleurs Max Peschke aus Zerbst und seiner Ehefrau Antonie, geborenen Rohrberg, am 27. Oktober 1929 in Valdivia (Chile) geboren.

Im März 1936 trat ich in die Deutsche Schule zu Valdivia ein und besuchte sie bis Ende 1945. Meine Schulausbildung beendete ich Ende 1947 im Staatslyzeum von Valdivia (Liceo de Hombres) mit dem Abschlußexamen. Im Januar 1948 legte ich in Valdivia die Reifeprüfung ab (Bachillerato con mención en Química).

Im März 1948 begann ich mit dem Studium der Chemie und Pharmazie an der Universität zu Concepción. Am 2. Dezember 1953 schloß ich mein Studium mit dem Staatsexamen an der Staatsuniversität zu Santiago (Universidad de Chile) ab.

Während meiner Studienzeit Anfang 1952 wurde ich wissenschaftliche Hilfskraft bei Herrn Professor Emilio Poch T. am Concepcioner Universitätsinstitut für Physikalische Chemie. Nach dem Staatsexamen erhielt ich an diesem Institut eine Stelle als wissenschaftlicher Assistent.

Im Mai 1956 wurde mir von der Universidad Austral de Chile zu Valdivia (Chile) eine Dozentenstelle für allgemeine Chemie angeboten. An dieser Universität sind unter meiner Leitung mehrere Diplomarbeiten auf dem Gebiet der Polarographie und Potentiometrie entstanden.

Die deutsche Alexander von Humboldt-Stiftung bot mir durch Gewährung eines Stipendiums die Gelegenheit zu einem Studienaufenthalt in der Bundesrepublik Deutschland. Im WS 1965/66 kam ich zu Herrn Professor Dr. Carl Mahr an das Chemische Institut der Universität Marburg. Unter seiner Leitung begann ich mit meiner Doktorarbeit.

Daneben ergänzte ich meine Ausbildung durch Teilnahme am ganzsemestrigen Physikalisch-chemischen Praktikum II und an die Praktika über Instrumentalanalyse und Kernchemie.

Meine akademischen Lehrer in Deutschland waren die Herren Professoren und Dozenten:
Kirmse, Kuhn, Mahr, Nöth, Schäfer, Schmid, Seelig und Starke.